

# **Valorização energética de borras de cereais e café através da codigestão anaeróbia com chorume de porco**

**Sílvia da Silva Sousa**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
**Engenharia do Ambiente**

Orientadoras: Professora Catedrática Elizabeth Costa Neves Fernandes de Almeida Duarte

Professora Auxiliar Marta Guerreiro Duarte Mesquita de Oliveira

**Júri:**

Presidente: Doutor Olívio Godinho Patrício, Professor Auxiliar do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa

Vogais: Doutora Elizabeth da Costa Neves Fernandes de Almeida Duarte, Professora Catedrática do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa

Doutora Rita do Amaral Fragoso, Professora Auxiliar Convidada do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa

## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar à minha Família, especialmente, aos meus pais, pois sem os quais este sonho, que se torna agora realidade, seria muito difícil de concretizar. Muito obrigada por serem como são (um exemplo a seguir e um orgulho desmedido), por me darem o vosso amor incondicional, por me apoiarem, por nunca me ter faltado nada, pelos maravilhosos valores que me transmitiram e por serem uns guerreiros corajosos e audazes nas batalhas diárias que enfrentam.

Ao meu Namorado Abílio Ribeiro, pelo amor, carinho, companheirismo, apoio e compreensão demonstrados, tanto nos bons como nos maus momentos.

À minha Orientadora Professora Doutora Elizabeth Duarte, pela amizade, pelo carinho, pela compreensão, pela disponibilidade, pela dedicação, pela motivação e incentivo, pelo apoio, por ter acreditado que eu estava à altura deste desafio e por todos os ensinamentos transmitidos ao longo do meu percurso académico e, em particular, ao longo da realização desta dissertação.

À minha Orientadora Professora Doutora Marta Oliveira, pela amizade, simpatia, preocupação, disponibilidade e ajuda demonstrados bem como por ter acedido a este desafio.

À Engenheira da Nestlé Sandra Saraiva, pela simpatia, pelo carinho, pela disponibilidade e por toda a informação disponibilizada para a execução desta dissertação.

À Engenheira Ana Rita Carvalho, por toda a ajuda, disponibilidade, apoio, orientação, empenho, paciência, simpatia, carinho, pela amizade construída e pelas sugestões e conselhos que foram uma mais-valia para a concretização desta etapa.

Ao Engenheiro Domingos Figueiredo e ao Engenheiro Miguel Martins por toda a ajuda e disponibilidade demonstradas.

Aos meus Colegas de laboratório Jacob Matos, Constantinos Eleftheriou e Rúben Couceiro pela ajuda disponibilizada nos ensaios experimentais.

À minha Estrela-Guia Teresa Rôla, a quem dedico esta dissertação e de quem tenho saudades astronómicas. Sei que um dia nos voltaremos a encontrar!

Ao ISA, por me ter dado a conhecer amigos e Professores fantásticos que me marcaram para sempre.

## Resumo

O crescimento exponencial da população, as alterações na dieta humana e os novos sistemas de produção animal intensiva têm originado uma perda global de nutrientes a vários níveis: concorrência com a utilização de cereais para consumo humano; baixa eficiência digestiva; gestão inadequada quando se verifica uma descarga imprópria ou acidental de efluentes. Consequentemente, verifica-se o aumento dos impactes ambientais associados: emissão de gases de efeito de estufa, eutrofização, acidificação, propagação de doenças, entre outros (Pham et al, 2013; Provenzano et al, 2014).

Nas últimas décadas tem sido notório o crescimento da produção e consumo de café, levando à geração de grandes quantidades de resíduos (Pujol et al, 2013; Campos-Vega et al, 2015).

Uma das tecnologias de tratamento mais adequada e promissora é a digestão anaeróbia, processo através do qual é produzido o biogás, uma fonte de energia renovável que pode ser empregue na substituição dos combustíveis fósseis (Pham et al, 2013).

Com a presente dissertação pretendeu-se valorizar energeticamente - através da codigestão anaeróbia - dois resíduos, cuja produção tem vindo a crescer exponencialmente: borras de cereais e café e chorume de porco.

Para otimizar o processo de codigestão anaeróbia, realizou-se uma filtração das borras de cereais e café, tendo-se obtido uma fração líquida, designada de licor de borra (LB). O chorume de porco (CP) antes de ser utilizado nos ensaios foi crivado, para remoção do material grosseiro.

Realizaram-se quatro ensaios, com as seguintes proporções (CP:LB): 100:0 (v:v) (cenário de referência); 90:10 (v:v); 80:20 (v:v) e 70:30 (v:v).

Pelos resultados obtidos, constatou-se que o processo de codigestão anaeróbia foi viável para o objetivo pretendido, uma vez que a sua aplicação prática tem um impacto positivo na sustentabilidade e conservação ambiental bem como na valorização destes substratos, que de outra forma poderiam ser prejudiciais se não fossem submetidos a qualquer tratamento.

**Palavras-chave:** Valorização energética; Codigestão anaeróbia; Biogás; Chorume de porco; Borras de cereais e café

## Abstract

The exponential growth of the population, changes in the human diet and the new intensive livestock production systems have given rise to an overall loss of nutrients at several levels: competition with the use of cereals for human consumption; low digestive efficiency; inadequate management when there is an improper or accidental discharge of effluents. Consequently, it leads to the increase of associated environmental impacts: emissions of greenhouse gases, eutrophication, acidification and spread of diseases (Pham et al, 2013; Provenzano et al, 2014).

In recent decades it has been a remarkable growth in production and consumption of soluble coffee, being generated large amounts of residues (Pujol et al, 2013; Campos-Vega et al, 2015).

One of the most suitable and promising treatment technologies is anaerobic digestion, the process which produces biogas, a renewable source of energy that can be used in place of fossil fuels (Pham et al, 2013).

The main goal of this work is the energetic valorization- through anaerobic co-digestion – of two residues, whose production has been growing: cereal and exhausted coffee wastes and pig slurry.

In order to optimize the process, a filtration of the cereal and exhausted coffee wastes (CECW) was carried out, yielding a liquid fraction, called cereal and exhausted coffee wastes liquor (CECWL). Pig slurry (PS) was sieved to remove the coarse material before being used in the tests.

Four trials were conducted with the following proportions (PS: CECWL): 100:0 (v:v) (reference scenario); 90:10 (v:v); 80:20 (v:v) and 70:30 (v:v).

From the results, it was found that the process of anaerobic co-digestion was feasible for the intended purpose, and their practical application shown a positive impact on sustainability and environmental conservation as well as in the valorization of these substrates, which otherwise could be harmful if they aren't subjected to any treatment.

**Keywords:** Energy valorization; Anaerobic co-digestion; Biogas; Pig slurry; Cereal and exhausted coffee wastes

## Índice

|   |    |
|---|----|
| Resumo.....   | 3  |
| Abstract .....  | 4  |
| Lista de Figuras .....  | 7  |
| Lista de Tabelas.....   | 9  |
| Lista de Abreviaturas .....   | 10 |
| Capítulo 1 – Introdução.....  | 12 |
| 1.1. Enquadramento e oportunidade do tema .....   | 12 |
| 1.2. Objetivos .....  | 14 |
| 1.3. Estrutura da dissertação .....   | 14 |
| Capítulo 2 – Revisão bibliográfica.....   | 16 |
| 2.1. Indústria do café.....   | 17 |
| 2.1.1. Produção, consumo, importação e exportação .....                                       | 17 |
| 2.1.2. Características e quantidade de resíduos produzidos.....                               | 20 |
| 2.1.3. Impactes ambientais, gestão e tratamento das borras de café.....                       | 21 |
| 2.1.4. Aplicações atuais das borras de café .....   | 21 |
| 2.2. Suinicultura .....   | 23 |
| 2.2.1. Efetivo suíno em Portugal .....  | 23 |
| 2.2.2. Impactes ambientais, gestão, tratamento e aplicações atuais dos efluentes gerados..... | 24 |
| 2.2.3. Gestão, tratamento e aplicações atuais do chorume de porco.....                        | 25 |
| 2.3. Processo de Digestão Anaeróbia .....   | 26 |
| 2.3.1. Conceito .....   | 26 |
| 2.3.2. Nota história.....   | 26 |
| 2.3.3. Etapas do processo .....   | 27 |
| 2.3.4. Parâmetros de controlo do processo.....  | 28 |
| 2.3.5. Parâmetros de rendimento do processo .....   | 31 |
| 2.3.6. Vantagens e Desvantagens .....   | 32 |
| 2.3.7. Biogás.....  | 33 |
| 2.3.8. Digerido .....   | 35 |
| 2.4. Processo de codigestão anaeróbia .....   | 36 |
| 2.5. Contributo do trabalho desenvolvido .....  | 37 |
| Capítulo 3 – Caracterização da empresa Nestlé .....   | 38 |
| 3.1. A Nestlé no Mundo .....  | 38 |
| 3.2. A Nestlé em Portugal .....   | 39 |
| 3.2.1. Caracterização da Fábrica de Avanca.....   | 40 |
| Capítulo 4 – Descrição da exploração suinícola.....   | 45 |
| 4.1. Localização e dimensão .....   | 45 |

|  |    |
|--|----|
| 4.2. Descrição das infraestruturas.....  | 46 |
| Capítulo 5 - Materiais e métodos .....   | 50 |
| 5.1. Recolha e caracterização das amostras .....   | 50 |
| 5.2. Ensaaios experimentais.....   | 51 |
| 5.2.1. Pré-tratamento .....  | 51 |
| 5.2.2. Misturas de alimentação.....  | 52 |
| 5.2.3. Unidade Laboratorial de Digestão Anaeróbia .....                                      | 53 |
| 5.2.4. Métodos analíticos .....  | 54 |
| 5.2.5. Cronograma e caracterização dos ciclos experimentais .....                            | 55 |
| 5.2.6. Parâmetros operacionais e eficiências de remoção.....                                 | 56 |
| 5.2.7. Análise estatística .....   | 56 |
| Capítulo 6 – Resultados e discussão .....  | 58 |
| 6.1. Caraterização dos substratos utilizados no processo de codigestão anaeróbia ..<br>..... | 58 |
| 6.2. Caracterização da taxa de carga orgânica.....   | 59 |
| 6.3. Ensaio de referência e ensaios de codigestão anaeróbia .....                            | 59 |
| 6.4. Monitorização diária do pH da alimentação e do digerido.....                            | 61 |
| 6.5. Rendimento do processo e eficiências de remoção .....                                   | 63 |
| 6.6. Caracterização da análise estatística .....   | 67 |
| Capítulo 7 – Conclusão e perspetivas para trabalho futuro .....                              | 75 |
| Referências Bibliográficas .....   | 76 |

## Lista de Figuras

|   |    |
|---|----|
| Figura 1.1. Emissão dos principais GEE entre 1990 e 2013 (adaptado de INE, 2015).....   | 12 |
| Figura 2.1. Tecnologias de conversão dos resíduos de biomassa e dos resíduos sólidos orgânicos.....   | 16 |
| Figura 2.2. Produção de café, em 2015, pelos 10 maiores países exportadores de café (adaptado de ICO, 2016).....  | 18 |
| Figura 2.3. Disponibilidades (em g/hab/dia) de produtos estimulantes (adaptado de BAP, 2014) .....  | 19 |
| Figura 2.4. Número de suínos nos meses de Abril, Agosto e Dezembro de 2015 e em Abril de 2016 (adaptado de IFAP, 2016) .....  | 24 |
| Figura 2.5. Etapas da digestão anaeróbia de substratos orgânicos (adaptado de Zhang et al, 2014).....   | 27 |
| Figura 3.1. Localização da sede, fábricas, centro de distribuição e delegações da Nestlé Portugal (adaptado de Nestlé Portugal (b), 2016).....  | 39 |
| Figura 3.2. Vista geral da Fábrica de Avanca (adaptado de Nestlé Portugal (a), 2016).....   | 40 |
| Figura 3.3. Esquema do processo de fabrico de produtos solúveis com café (adaptado de Nestlé Portugal, 2015) .....  | 41 |
| Figura 3.4. Composição física média das borras de cereais e café (adaptado de Nestlé Portugal, 2015).....   | 43 |
| Figura 4.1. Fotografia aérea da exploração suinícola, localizada em Salvaterra de Magos (adaptado de Google Maps, 2016).....  | 45 |
| Figura 4.2. Pavilhão de cobrição e gestação (adaptado de BATFARM Project, 2011).....  | 46 |
| Figura 4.3. Porca e respetivas crias no pavilhão de maternidade (adaptado de BATFARM Project, 2011).....  | 47 |
| Figura 4.4. Leitões no pavilhão de recria (adaptado de BATFARM Project, 2011) .....   | 47 |
| Figura 4.5. Porcos no pavilhão de crescimento/acabamento (engorda) (adaptado de BATFARM Project, 2011).....   | 48 |
| Figura 4.6. Tanque de armazenamento do chorume produzido (adaptado de BATFARM Project, 2011) .....  | 48 |
| Figura 4.7. Separador sólido-líquido (tambor rotativo) (adaptado de BATFARM Project, 2011) .....  | 49 |
| Figura 5.1. Filtração da amostra de borras de cereais e café (1), com recurso a uma bomba de vácuo (2), para obtenção do Licor de Borra (3) a ser utilizado na mistura de alimentação.....                                  | 51 |
| Figura 5.2. Amostra de CP antes de ser crivada .....  | 52 |
| Figura 5.3. Crivo com malha de 2 mm e amostra de CP sem material grosseiro .....  | 52 |
| Figura 5.4. Componentes da ULDA: (1) reservatório de recolha do digerido; (2) CSTR; (3) agitador mecânico; (4) bomba de sucção; (5) contador volúmico do biogás produzido; (6) reservatório da mistura de alimentação ..... | 53 |
| Figura 5.5. Sistema de controlo do CSTR.....  | 54 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 5.6. Contador de biogás da ULDA.....  | 56 |
| Figura 5.7. Analisador de gás .....  | 56 |
| Figura 6.1. Representação do pH da alimentação e do digerido do ensaio de referência e dos ensaios de co-DA.....   | 62 |
| Figura 6.2. Volume de biogás produzido por TRH para cada ensaio .....  | 63 |
| Figura 6.3. Volume de biogás produzido para os 3 TRH de cada ensaio .....  | 64 |
| Figura 6.4. GPR para o ensaio de referência e para os três ensaios de codigestão anaeróbia .....   | 65 |
| Figura 6.5. SGP para o ensaio de referência e para os três ensaios de codigestão anaeróbia .....   | 65 |
| Figura 6.6. Resultado do comando lm para a variável resposta GPR, expressa em volume de biogás.....  | 67 |
| Figura 6.7. Resultado do comando lm para a variável resposta GPR, expressa em volume de metano .....   | 67 |
| Figura 6.8. Intervalos de confiança de <i>Tukey</i> para a variável GPR expressa em volume de biogás .....   | 68 |
| Figura 6.9. Intervalos de confiança de <i>Tukey</i> para a variável GPR expressa em volume de metano.....  | 68 |
| Figura 6.10. Comparação das médias de nível para a variável GPR expressa em volume de biogás .....   | 69 |
| Figura 6.11. Comparação das médias de nível para a variável GPR expressa em volume de metano.....  | 69 |
| Figura 6.12. Gráfico dos resíduos usuais vs valores ajustados (à esquerda) e qq-plot de quantis empíricos vs quantis teóricos de uma Normal reduzida (à direita) para o parâmetro GPR, expresso em volume de biogás (A) e expresso em volume de metano (B) ..... | 70 |
| Figura 6.13. Resultado do comando lm para a variável resposta SGP expressa em volume de biogás.....  | 71 |
| Figura 6.14. Resultado do comando lm para a variável resposta SGP expressa em volume de metano .....   | 71 |
| Figura 6.15. Intervalos de confiança de <i>Tukey</i> para a variável SGP expressa em volume de biogás .....  | 72 |
| Figura 6.16. Intervalos de confiança de <i>Tukey</i> para a variável SGP expressa em volume de metano.....   | 72 |
| Figura 6.17. Comparação das médias de nível para a variável SGP expressa em volume de biogás .....   | 73 |
| Figura 6.18. Comparação das médias de nível para a variável GPR expressa em volume de metano.....  | 73 |
| Figura 6.19. Gráfico dos resíduos usuais vs valores ajustados (à esquerda) e qq-plot de quantis empíricos vs quantis teóricos de uma Normal reduzida (à direita) para o parâmetro SGP, expresso em volume de biogás (A) e expresso em volume de metano (B) ..... | 74 |



## Lista de Tabelas

|  |    |
|--|----|
| Tabela 2.1. Produção mundial de café, pelos continentes exportadores, entre 2012 e 2015 (adaptado de ICO (a), 2016).....   | 17 |
| Tabela 2.2. Consumo mundial de café entre 2012 e 2015 (adaptado de ICO (b), 2016).....   | 18 |
| Tabela 2.3. Quantidades produzidas e vendidas de café e valor de vendas entre 2013 e 2014 em Portugal (adaptado de INE (b), 2016) .....                          | 19 |
| Tabela 2.4. Importações e exportações de café entre 2014 e 2015, em Portugal (adaptado de INE (b), 2016).....  | 20 |
| Tabela 2.5. Efetivos suínos por NUTS II, entre 2014 e 2015 (adaptado de INE (b), 2016) .....   | 23 |
| Tabela 2.6. Produção de carne (t) de suínos entre 2013 e 2015, em Portugal (adaptado de INE (b), 2016).....  | 23 |
| Tabela 2.7. Vantagens e desvantagens da DA.....  | 33 |
| Tabela 2.8. Vantagens e Desvantagens da co-DA .....  | 37 |
| Tabela 3.1. Breve descrição das fases do processo de fabrico e respetivo equipamento utilizado.....  | 42 |
| Tabela 5.1. Frequência da recolha do chorume de porco e da receção das borras de cereais e café.....   | 50 |
| Tabela 5.2. Cronograma dos ciclos experimentais.....   | 55 |
| Tabela 6.1. Caracterização dos substratos utilizados nos diferentes ensaios.....   | 58 |
| Tabela 6.2. Taxa de carga orgânica para ensaio de referência e para ensaios de codigestão anaeróbia.....   | 59 |
| Tabela 6.3. Caracterização do ensaio de referência e das misturas de alimentação empregues nos ensaios de co-Da, ao nível das entradas e saídas do processo..... | 60 |
| Tabela 6.4. Eficiências de remoção obtidas para cada ensaio.....   | 66 |

## Lista de Abreviaturas

|                                |   |
|--------------------------------|---|
| APA                            | Agência Portuguesa do Ambiente  |
| ANOVA                          | Análise de Variância  |
| BAP                            | Balança Alimentar Portuguesa  |
| CAE                            | Classificação das Atividades Económicas   |
| CE                             | Condutividade Elétrica  |
| CHP                            | Produção combinada de calor e eletricidade (Cogeração) ( <i>Combined Heat and Power</i> ) |
| CQO <sub>B</sub>               | Carência Química de Oxigénio Bruto  |
| CQO <sub>S</sub>               | Carência Química de Oxigénio Solúvel  |
| C/N                            | Razão Carbono/Azoto   |
| co-DA                          | Codigestão anaeróbia  |
| COT                            | Carbono Orgânico Total  |
| CP                             | Chorume de Porco  |
| CSTR                           | Reator contínuo de mistura completa ( <i>Continuous Stirred Tank Reactor</i> )            |
| DA                             | Digestão Anaeróbia  |
| E <sub>R</sub>                 | Eficiências de remoção  |
| GEE                            | Gases de Efeito de Estufa   |
| GPR                            | Taxa de produção de gás ( <i>Gas Production Rate</i> )                                    |
| ICO                            | Organização Internacional do Café (International Coffee Organization)                     |
| LB                             | Licor de Borra  |
| LER                            | Lista Europeia de Resíduos  |
| N <sub>Kt</sub>                | Azoto Kjeldahl (total)  |
| N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | Azoto na forma amoniacal  |
| NUTS                           | Nomenclatura de Unidades Territoriais para Fins Estatísticos                              |

|      |  |
|------|--|
| OLR  | Taxa de carga orgânica ( <i>Organic Loading Rate</i> )   |
| PCI  | Poder Calorífico Inferior  |
| SDT  | Sólidos Dissolvidos Totais   |
| SELR | Energia específica de conversão da carga orgânica de alimentação ( <i>Specific Energy Loading Rate</i> ) |
| SFT  | Sólidos Fixos Totais   |
| SGP  | Produção específica de gás ( <i>Specific Gas Production</i> )  |
| SST  | Sólidos Suspensos Totais   |
| SSVT | Sólidos Suspensos Voláteis Totais  |
| ST   | Sólidos Totais   |
| SVT  | Sólidos Voláteis Totais  |
| TRH  | Tempo de Retenção Hidráulico   |
| UE   | União Europeia   |
| ULDA | Unidade Laboratorial de Digestão Anaeróbia   |

## Capítulo 1 – Introdução

### 1.1. Enquadramento e oportunidade do tema

Atualmente, as alterações climáticas são uma das questões ambientais mais eminentes que o mundo está a enfrentar (Appels et al, 2011).

É unânime que a emissão antropogénica, em larga escala, de gases de efeito de estufa (GEE), principalmente causada pela geração de calor e eletricidade bem como pela queima de combustíveis fósseis, é a origem do aquecimento global (Appels et al, 2011; Lijó et al, 2014). O principal setor responsável pela emissão de GEE em 2013 foi o setor da energia (68,1%, -1,3% face a 2012), sendo que, dentro deste, as principais fontes emissoras foram os transportes com 23,7% (- 1,7% que em 2012) e a indústria da energia com 23,3% (- 2,7% face a 2012). De seguida seguiu-se o setor dos resíduos (11,6%, - 0,6% que em 2012), da agricultura (10,9%, + 0,1% face a 2012) e dos processos industriais e uso de produtos (9%, + 3,5% que em 2012) (INE (b), 2014; INE, 2015).

Na Figura 1.1 encontra-se representada a emissão dos principais GEE ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{N}_2\text{O}$ ), entre 1990 e 2013.

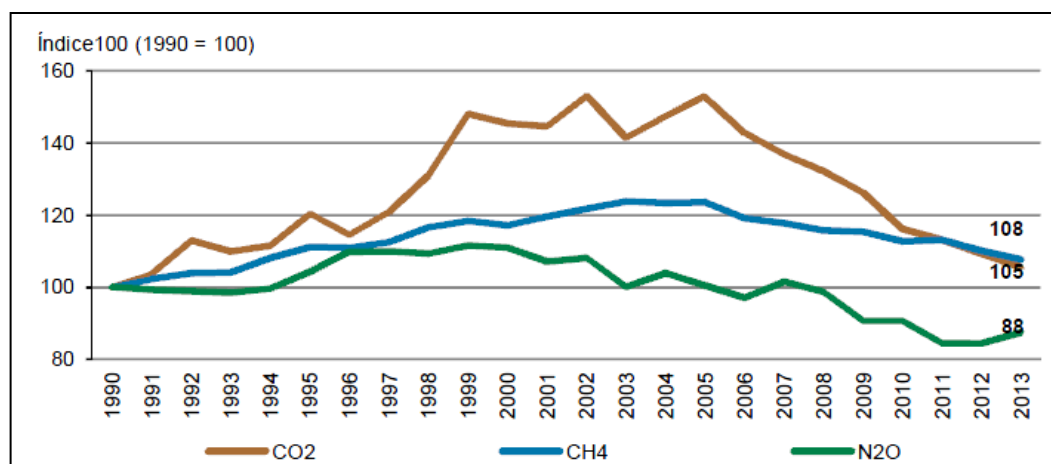


Figura 1.1. Emissão dos principais GEE entre 1990 e 2013 (adaptado de INE, 2015)

O  $\text{CO}_2$  é o principal gás responsável pelo efeito de estufa, seguindo-se o  $\text{CH}_4$ . No período 2005-2013, as emissões destes dois gases decresceram, sendo que o decréscimo das emissões de  $\text{CO}_2$  ocorreu a uma taxa superior. As emissões de  $\text{N}_2\text{O}$  tiveram tendência a decrescer desde 2000, mas verificou-se um acréscimo em 2013, face a 2012 (INE, 2015).

A utilização de combustíveis fósseis ainda satisfaz, grandemente, a procura energética global. Em 2007, os combustíveis fósseis detiveram 81% da oferta de energia primária do mundo, ao passo que as fontes renováveis atingiram apenas 13%, de acordo com a Agência Internacional de Energia. Embora a implementação de fontes renováveis esteja a ser desenvolvida, técnica e economicamente, estima-se que no período de 2007-2030, os combustíveis fósseis continuem a ser, mundialmente, a

fonte de energia mais dominante (Appels et al, 2011). No entanto, de modo a que exista mais sustentabilidade no futuro, a utilização de recursos renováveis, a produção energética eficiente bem como a redução do seu consumo são prioridades na agenda política europeia. Posto isto, foi adotado pela Comissão Europeia a ambição de, em 2020, aumentar a taxa de energia renovável até 20% (Lijó et al, 2014).

A mitigação das emissões dos GEE bem como a segurança energética tem sido possível graças ao papel fundamental desempenhado pelas energias renováveis (Lijó et al, 2014), cuja promoção tem estado a cargo da bioenergia. Devido à sua abundância e às suas características amplamente aplicáveis, a bioenergia é considerada um substituto quase neutro dos gases de efeito de estufa para os combustíveis fósseis e estima-se que seja a quarta maior fonte de energia mundial (Mao et al, 2015).

Na União Europeia (UE) tem havido uma expansão do uso do biogás como recurso energético. De acordo com o EurObserv'ER (2014), foram produzidas cerca de 13 400 000 *ton oil equivalent* (toe) de biogás como fonte de energia primária durante 2013. Este desenvolvimento tem predominância na Alemanha, Itália, Áustria e República Checa, países onde a industrialização do setor da metanização tem tido uma importância crescente para o cumprimento das metas de diminuição da dependência das fontes de energia fóssil.

Considera-se que uma das fontes descentralizadas mais úteis de energia, para a produção de biogás, é a codigestão anaeróbia (co-DA) de resíduos orgânicos e culturas energéticas. Na Europa, esta tecnologia tem sido largamente implementada no setor rural com o objetivo de aumentar a produção de biogás através da otimização da eficiência do processo e, consequentemente tornar as unidades economicamente viáveis (Lijó et al, 2014).

Os chorumes são, normalmente associados a baixos valores de produção específica de biogás (González-Fernández et al, 2011; Mata-Álvarez et al, 2014), devido a fatores como a elevada quantidade de água, a razão carbono-azoto (razão C/N) desequilibrada e o elevado teor de sólidos, que exigem um TRH longo (González-Fernández et al, 2011). Usualmente, o primeiro critério de seleção é a escolha do melhor co-substrato e a razão ótima da mistura com o objetivo de estabelecer sinergias, atenuando efeitos adversos de certos compostos e não comprometendo a qualidade do digerido. Os co-substratos mais adequados são materiais ricos em carbono com uma grande fração de material facilmente biodegradável, que possa aumentar a produção específica de biogás dos chorumes. Baixa capacidade tampão, elevada razão C/N, e, dependendo da sua biodegradabilidade, a capacidade de produzirem elevadas quantidades de ácidos gordos voláteis (AGV) durante o processo de DA são as características principais destes co-substratos. Pelo contrário, os chorumes têm uma elevada capacidade tampão e baixas razões C/N. Consequentemente, a co-DA entre chorumes e resíduos ricos em carbono podem ultrapassar estas desvantagens mantendo um pH estável, dentro dos limites das *arquea* metanogénicas, devido à sua elevada capacidade tampão (Mata-Alvarez et al, 2014). É o caso das borras de café que são constituídas por diversos compostos orgânicos, como AGV, aminoácidos e minerais, que fundamentam a sua valorização, já que podem ser exploradas como uma fonte de produtos de valor agregado (Caetano et al., 2012; Zuurro et al., 2012; Pujol et al, 2013; Campos-Vega et al., 2015). As características mais importantes das borras de café são o seu


elevado teor em Sólidos Totais (ST) bem como o alto conteúdo em matéria orgânica, que as tornam um substrato adequado para a DA e, consequentemente, para a co-DA (Battista et al, 2016).

No entanto, antes da adição de um co-substrato desconhecido ou insuficientemente estudado, é recomendável realizar testes à escala laboratorial para detetar a presença de compostos inibitórios, que possam impedir ou diminuir a produção de metano (Mata- Alvarez et al., 2014).

## 1.2. Objetivos

O principal objetivo da presente dissertação foi valorizar energeticamente as borras de cereais e café (que foram sujeitas a filtração, tendo-se obtido uma fração líquida, designada de licor de borra - LB) através da codigestão anaeróbia (co-DA) com chorume de porco (CP).

Através do estudo de diferentes proporções de CP e LB, pretende-se demonstrar que é possível produzir uma energia limpa, o biogás, e, por sua vez, obter um destino para estes dois resíduos. Os objetivos específicos deste estudo foram os seguintes:

- Caracterização analítica das borras de cereais e café geradas na Fábrica de Avanca e do CP gerado numa exploração agrícola localizada em Várzea Fresca;
- Caracterização analítica de diferentes proporções de CP e LB, a serem utilizadas nos ensaios de co-DA;
- Desenvolvimento de ensaios de co-DA, na ULDA, dos substratos acima enunciados, num reator contínuo de mistura completa (CSTR), em regime de mesofilia;
- Monitorização de parâmetros operacionais e de controlo (parâmetros físico-químicos), para avaliar a estabilidade do CSTR e a eficiência do processo de co-DA;
- Averiguação da existência de diferenças significativas entre as misturas de alimentação consideradas relativamente aos parâmetros de rendimento, através do *software* .

## 1.3. Estrutura da dissertação

A presente dissertação integra 8 capítulos:

- **Capítulo 1** – refere-se ao enquadramento e oportunidade do tema a ser abordado, aos objetivos propostos e, por fim, à organização da dissertação;
- **Capítulo 2** – engloba a revisão bibliográfica, isto é, o estado da arte do tema, tendo como base artigos científicos e relatórios publicados até à data, que fundamentam as abordagens presentes neste estudo;

- **Capítulo 3** - contém a caracterização da empresa Nestlé bem como da Fábrica de Avanca, local onde são geradas as borras de cereais e café utilizadas nos ensaios, em termos da sua descrição e localização, processo de fabrico e características do resíduo gerado;
- **Capítulo 4** – descreve a exploração suinícola de onde é recolhido o chorume de porco utilizado no processo de codigestão anaeróbia, em termos da sua localização e dimensão, infraestruturas existentes e local de recolha do resíduo gerado;
- **Capítulo 5** – inclui os materiais e métodos para a caracterização das amostras utilizadas como substratos e co-substratos bem como o delineamento dos ensaios experimentais;
- **Capítulo 6** – apresenta os resultados e respetiva discussão da caracterização dos substratos bem como do desenvolvimento dos ensaios de codigestão anaeróbia;
- **Capítulo 7** – reúne as conclusões globais da dissertação, bem como as perspetivas de trabalho futuro na melhoria da gestão e valorização deste tipo de resíduos;
- **Capítulo 8** - menciona as referências bibliográficas empregues no desenvolvimento do estudo.

## Capítulo 2 – Revisão bibliográfica

O aumento da pressão sobre o ambiente é consequência do aumento da produção industrial, já que acresce a necessidade de obter mais recursos. Desta forma, verifica-se o aumento dos resíduos e das águas residuais geradas bem como das emissões atmosféricas (INE, 2015). Existe uma interação estreita entre o consumo de matérias-primas e a produção de resíduos, que é dependente da estrutura da economia, dos padrões de produção e consumo bem como dos padrões de reutilização e reciclagem (PNGR, 2014).

Em 2014, verificou-se o aumento da produção industrial em 1,6% comparativamente ao ano anterior, tendo sido responsáveis por este acréscimo as indústrias transformadoras e as indústrias de eletricidade, gás, vapor, água quente e fria e ar frio (INE, 2015). A valorização foi a opção de gestão escolhida para 80% dos 11,3 milhões de toneladas de resíduos setoriais gerados nesse ano (INE, 2015; INE (a), 2016).

No que concerne ao destino dado aos resíduos urbanos gerados em 2014, verificou-se que 49% foram depositados em aterro, 20,7% foram valorizados energeticamente, 14,4% foram valorizados organicamente e, por fim, a recolha seletiva foi o destino dado a 13,6% dos resíduos (INE, 2015).

Se os resíduos forem reintroduzidos na economia, é possível diminuir a sua deposição em aterro (que, em 2014, continuou a ser o método de eliminação de resíduos mais utilizado) e atenuar o consumo de recursos primários, reduzindo-se, desta forma, o consumo de energia e a emissão de gases de efeito de estufa (GEE) (INE, 2015).

As diversas tecnologias que estão disponíveis para a produção de energia a partir de resíduos de biomassa e de resíduos sólidos orgânicos podem ser divididas em processos de conversão físico-química, termoquímica e bioquímica, conforme ilustra a Figura 2.1 (Appels et al, 2011).

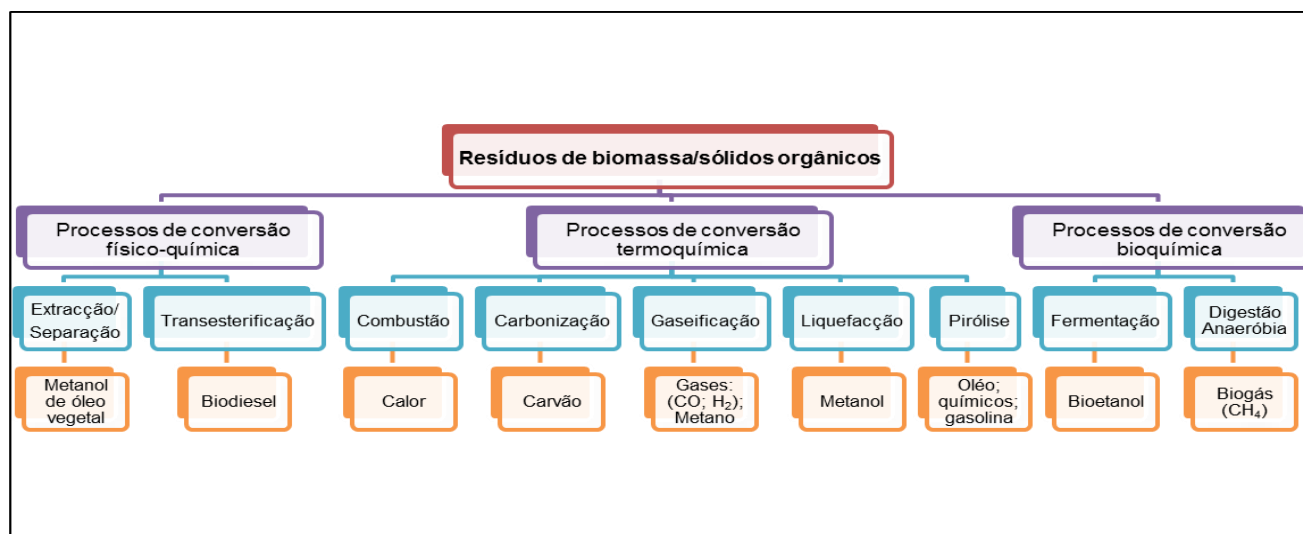


Figura 2.1. Tecnologias de conversão dos resíduos de biomassa e dos resíduos sólidos orgânicos (adaptado de Appels et al, 2011)



## 2.1. Indústria do café

### 2.1.1. Produção, consumo, importação e exportação

O café é um dos maiores e mais importantes produtos agrícolas do mundo e, a seguir ao petróleo, a segunda mercadoria mais comercializada (Kondamudi et al, 2008; Murthy et al, 2012; Zuorro et al, 2012; Campos-Vega et al, 2015).

Na Tabela 2.1 encontra-se a produção mundial de café, em toneladas (t), pelos continentes exportadores, no período 2012-2015.

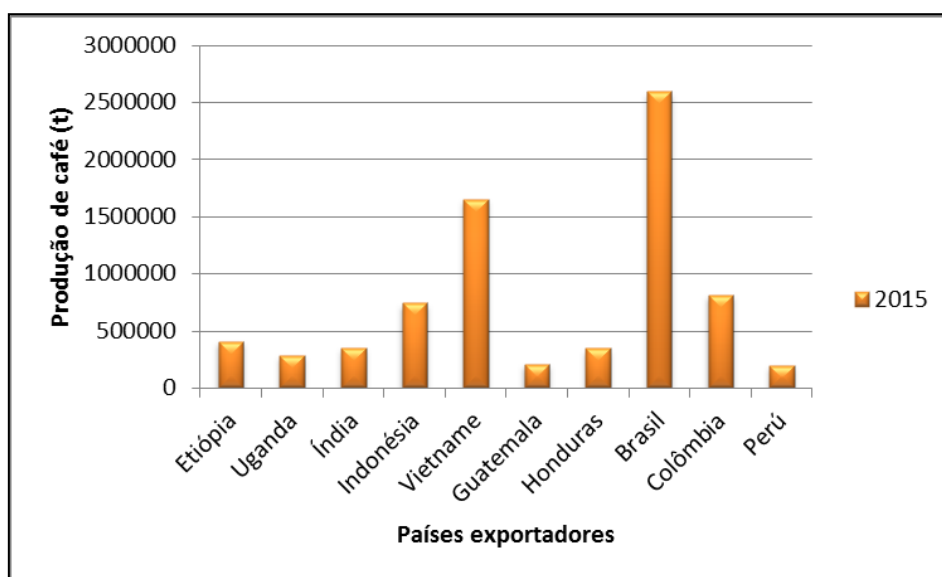
**Tabela 2.1. Produção mundial de café, pelos continentes exportadores, entre 2012 e 2015 (adaptado de ICO (a), 2016)**

| Produção mundial de café (t)  |                  |                  |                  |                  |
|-------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Continentes                   | Período          |                  |                  |                  |
|                               | 2012             | 2013             | 2014             | 2015             |
| África                        | 1 000 140        | 972 840          | 963 180          | 1 046 940        |
| Ásia e Oceânia                | 2 553 120        | 2 787 240        | 2 739 960        | 2 868 240        |
| América                       | 5 144 400        | 5 030 280        | 4 833 300        | 4 683 060        |
| <b>Produção mundial total</b> | <b>8 697 660</b> | <b>8 790 360</b> | <b>8 536 440</b> | <b>8 598 240</b> |

Pela análise da Tabela 2.1, verifica-se que a produção mundial total registou dois acréscimos, entre 2012-2013 (+ 92 700 t) e 2014-2015 (+ 61 800 t) e um decréscimo entre 2013-2014 (- 253 920 t). O continente exportador que mais contribuiu para a produção mundial total entre 2012 e 2015 foi a América (57%).

A produção mundial de café possui dois destinos: 50% é aplicada na elaboração de café instantâneo e a outra metade destina-se a cafetarias e restaurantes bem como a habitações, de modo a serem feitas bebidas diretamente com café moído (Gómez-de la Cruz et al, 2015).

O cultivo do café é realizado em cerca de 80 países, sendo o Brasil o principal (Murthy et al, 2012; Campos-Vega et al, 2015). A Figura 2.2 ilustra a produção de café pelos 10 maiores países exportadores, à escala global, em 2015.



**Figura 2.2. Produção de café, em 2015, pelos 10 maiores países exportadores de café (adaptado de ICO (a), 2016)**

Em 2015, o Brasil foi o maior país exportador de café, com uma produção a ascender os 2,5 milhões de t. Seguiu-se o Vietname (1 650 000 t), a Colômbia (810 000 t) e a Indonésia (739 020 t). O Peru foi o país que teve uma produção de café mais baixa (198 000 t).

O café é consumido, maioritariamente, na Europa e na América (Battista et al., 2016), conforme demonstra a Tabela 2.2.

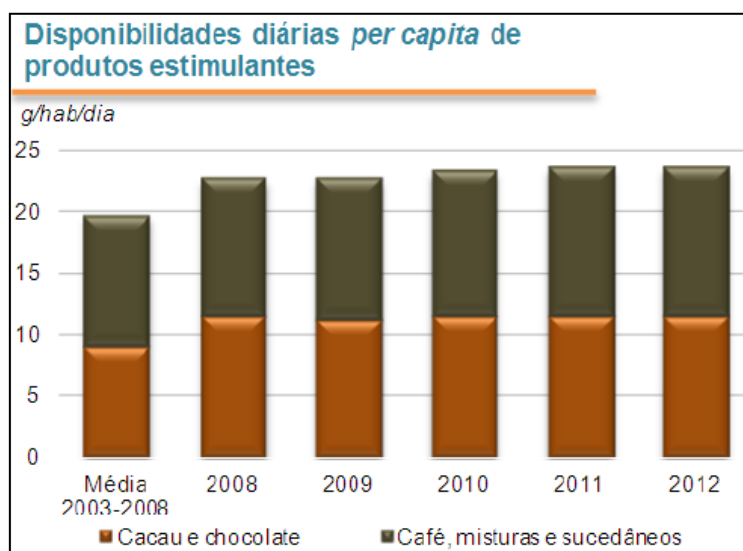
**Tabela 2.2. Consumo mundial de café entre 2012 e 2015 (adaptado de ICO (b), 2016)**

| Consumo mundial de café (t)  |                  |                  |                  |                  |
|------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Continentes                  | Período          |                  |                  |                  |
|                              | 2012             | 2013             | 2014             | 2015             |
| <b>África</b>                | 590 340          | 641 400          | 627 300          | 637 260          |
| <b>Ásia e Oceânia</b>        | 1 705 260        | 1 778 940        | 1 875 600        | 1 987 860        |
| <b>Europa</b>                | 2 967 540        | 3 029 940        | 3 057 600        | 3 006 960        |
| <b>América</b>               | 3 566 079        | 3 418 380        | 3 462 780        | 3 500 220        |
| <b>Consumo mundial total</b> | <b>8 829 219</b> | <b>8 868 660</b> | <b>9 023 280</b> | <b>9 132 300</b> |

As variedades mais negociadas, a nível internacional, são a *Arabica* e a *Robusta*. De acordo com o Relatório Anual 2015 da Nestlé, são servidas, em todo o mundo, 6 000 chávenas de Nescafé por segundo (Nestlé Portugal (c), 2016).

Em 2008, Portugal ocupava a 15<sup>a</sup> posição relativamente ao consumo anual de café (aproximadamente 4 kg por habitante), de acordo com a ICO (*International Coffee Organization*) (INE, 2010).

De acordo com a Balança Alimentar Portuguesa (BAP), observou-se, no período de 2008-2012, um aumento de 4% das disponibilidades diárias *per capita* de produtos estimulantes, tais como, de café e sucedâneos e de cacau e chocolate. O café e os seus sucedâneos foram os principais responsáveis por este aumento, com um acréscimo de 8%, na medida em que ocorreu uma estabilização das quantidades absolutas de cacau e chocolate, como se encontra representado na Figura 2.3 (INE (a), 2014).



**Figura 2.3. Disponibilidades (em g/hab/dia) de produtos estimulantes (adaptado de INE(a), 2014)**

Entre 2009 e 2012, cerca de 50,6%, em média, da disponibilidade de produtos estimulantes foi representada pelo café e seus sucedâneos (INE (a), 2014).

De acordo com as Estatísticas Agrícolas – 2015 (INE (b), 2016), ocorreu um decréscimo das quantidades produzidas (- 364 t) e um acréscimo das quantidades vendidas (+ 280 t) de café de 2013 para 2014, em Portugal. Quanto ao valor de vendas, registou-se um aumento (+ 30 189 000€), como é apresentado na Tabela 2.3.

**Tabela 2.3. Quantidades produzidas e vendidas de café e valor de vendas entre 2013 e 2014 em Portugal (adaptado de INE (b), 2016)**

| Quantidades produzidas (t) |       | Quantidades vendidas (t) |        | Valor de Vendas (10 <sup>3</sup> €) |         |
|----------------------------|-------|--------------------------|--------|-------------------------------------|---------|
| 2013                       | 2014  | 2013                     | 2014   | 2013                                | 2014    |
| 41 871                     | 41507 | 40 847                   | 41 127 | 286 654                             | 316 843 |

Ao nível das importações e exportações de café em Portugal verificou-se, de 2014 para 2015, um aumento quer ao nível das importações (+ 169 t) quer ao nível das exportações (+ 253 t), conforme se observa na Tabela 2.4.

**Tabela 2.4. Importações e exportações de café entre 2014 e 2015, em Portugal (adaptado de INE (b), 2016)**

| Ano         | Importações |                   | Exportações |                   |
|-------------|-------------|-------------------|-------------|-------------------|
|             | t           | 10 <sup>3</sup> € | t           | 10 <sup>3</sup> € |
| <b>2014</b> | 56 793      | 188 302           | 11 594      | 57 928            |
| <b>2015</b> | 56 962      | 214 340           | 11 847      | 63 604            |

### 2.1.2. Características e quantidade de resíduos produzidos

Segundo a Agência Portuguesa do Ambiente (APA), e de acordo com as designações da Lista Europeia de Resíduos (LER), as borras de café são classificadas com o código 02 03 99 (APA, 2014):

- 02 - resíduos da agricultura, horticultura, aquacultura, silvicultura, caça e pesca, bem como da preparação e do processamento de produtos alimentares;
- 02 03 - resíduos da preparação e processamento de frutos, produtos hortícolas, cereais, óleos alimentares, cacau, café, chá e tabaco; resíduos da produção de conservas; resíduos da produção de leveduras e extratos de leveduras e da preparação e fermentação de melaços;
- 02 03 99 – resíduos sem outras especificações.

As borras de café não têm valor comercial, mas apresentam na sua constituição uma grande variedade de compostos orgânicos (ácidos gordos, aminoácidos, polifenóis, minerais e polissacáridos), que fundamentam a sua valorização (Caetano et al, 2012; Zuorro et al, 2012; Pujol et al, 2013; Campos-Vega et al, 2015). Apresentam um teor elevado de sólidos totais (ST), matéria orgânica e materiais lenho-celulósicos (Battista et al, 2016). Uma das suas características é o teor elevado de humidade, que varia entre 55% e 80%. As borras geradas pela indústria de café instantâneo apresentam teores maiores de humidade do que as geradas com café moído (Gómez-de la Cruz et al, 2015).

Ainda que seja uma abordagem pouco investigada tecnologicamente, as borras de café podem ser, também, uma fonte potencial de compostos bioativos, como os polifenóis (Zuorro et al, 2012). Os compostos fenólicos apresentam efeitos benéficos para a saúde humana, uma vez que têm uma ação protetora contra doenças degenerativas crónicas, doenças cardiovasculares e tumores bem como uma ação antioxidante. Estes compostos podem ser recuperados através de diferentes técnicas,

como a extração sólido-líquido com solventes orgânicos, processos de alta pressão, entre outros (Mussatto et al (b), 2011).

No que concerne à quantidade de borras de café produzidas, estima-se que mundialmente são geradas 6 milhões de t por ano (Mussatto et al (a), 2011; Mussatto et al (b), 2011).

Em média, são produzidas cerca de 650 kg de borras de café com uma tonelada de café verde e por cada quilo de café solúvel produzido, obtém-se à volta de 2 kg de borras de café húmidas (Murthy et al, 2012).

### **2.1.3. Impactes ambientais, gestão e tratamento das borras de café**

Nas últimas décadas, tem-se verificado um aumento da produção de borras de café, consequência da produção e do aumento do consumo de café. Nos países produtores de café, estes resíduos constituem uma fonte perigosa de contaminação e, portanto, um problema ambiental sério (Murthy et al, 2012). Contribuem para o elevado volume de resíduos sólidos depositados em aterro e, consequentemente, para a libertação de GEE. Por este facto, é necessário que ocorra uma gestão adequada e viável do ponto de vista técnico e económico das borras de café, compatível com a regulação existente, como o desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento e/ou de estratégias de valorização (Caetano et al, 2012; Pujol et al, 2013; Campos-Vega et al, 2015).

São, normalmente, geridos como resíduos sólidos ou enviados para instalações de compostagem, ainda que de uma forma pouco relevante (Zuorro et al, 2012).

Na década de 1980 a 1990, iniciou-se o tratamento experimental das borras de café através do processo de digestão anaeróbia (DA) (Qiao et al, 2013). No entanto, o uso deste resíduo para a produção de biogás e, consequentemente, para a valorização energética, só é considerado recentemente (Battista et al, 2016).

### **2.1.4. Aplicações atuais das borras de café**

As borras de café podem ser utilizadas diretamente como fertilizantes ou compostos, devido à presença de azoto na sua composição (Caetano et al, 2012; Zuorro et al, 2012; Campos-Vega et al, 2015).

São, usualmente, convertidos em *pellets*, um combustível sólido de forma granular, proveniente de desperdícios de madeira (Mussatto et al (a), 2011; Battista et al, 2016). Possuem um elevado Poder Calorífico Inferior (PCI) ( $PCI = 18\,000\text{ kJ/kg ST}$ ), e representam uma interessante fonte de energia renovável pertencente à classe da biomassa (Battista et al, 2016). De modo a melhorar as características energéticas dos *pellets* enquanto biocombustível, as borras de café que são utilizadas diretamente devem passar por um processo de secagem até se atingir um teor ótimo de humidade (Gómez-de la Cruz et al, 2015).

Também se tem investigado a sua utilização na produção de biodiesel, como fonte de açúcares (Mussatto et al (a), 2011; Caetano et al, 2012; Campos-Vega et al, 2015; Gómez-de la Cruz et al, 2015), que podem ser fermentados para gerar bioetanol, devido ao seu elevado teor lenho celulósico (Caetano et al, 2012; Gómez-de la Cruz et al, 2015); e como precursor para a produção do carvão ativado (Campos-Vega et al, 2015; Gómez-de la Cruz et al, 2015). Importa salientar que o processo de secagem das borras de café também é fundamental nestes casos, para que o solvente utilizado no processo seja eficaz (Gómez-de la Cruz et al, 2015).

Ao invés do uso direto destes resíduos, é possível fazer a recuperação dos componentes dos mesmos, desde que sejam potencialmente valiosos (Zuorro et al, 2012). Posto isto, foi demonstrado por alguns estudos que, devido à presença de compostos fenólicos com propriedades quelantes, é possível remover, por adsorção, corantes básicos ou iões metálicos de águas contaminadas (Zuorro et al, 2012; Campos-Vega et al, 2015).

É um compromisso da Nestlé, o uso das borras de café como uma fonte de energia renovável em mais de 20 das suas fábricas Nescafé, com o intuito de promover a redução do desperdício na Europa em 2020, bem como a diminuição da sua dependência dos combustíveis não renováveis (Nestlé Portugal (a), 2014; Campos-Vega et al, 2015).

As borras de café têm tido recentemente aplicações inovadoras e originais:

- um biólogo português lançou uma marca de cogumelos, a Eco Gumelo, cujo substrato é constituído exclusivamente por borras de café. São precisos apenas 20 dias para obter a primeira colheita de cogumelos *gourmet*, que não possuem aditivos nem conservantes (Green Savers, 2012);
- a Starbucks Coffee e a Menicon (fabricante de lentes de contacto) desenvolveram um método para transformar as borras de café em alimento para vacas, no Japão, através de uma nova técnica de fermentação do ácido lácteo, que torna as borras mais nutritivas. Segundo a Faculdade de Medicina Veterinária da Universidade de Azabu, o produto resultante é um leite que apresenta células somáticas menores, que é um fator chave na sua qualidade (Green Savers, 2014);
- a marca Marks & Spencer criou uma marca de sapatos, a Footglove Earth, em que 57% do forro provém de borras de café (Green Savers (a), 2015);
- a empresa de combustíveis Bio-bean, especializada na transformação de borras de café em energia, vai desenvolver um projeto no qual 15 000 habitações de Londres serão eletrificadas por este resíduo (podem ser poupadas até 6,8 t de CO<sub>2</sub> com uma tonelada de borra reciclada) (Green Savers (b), 2015).

## 2.2. Suinicultura

### 2.2.1. Efetivo suíno em Portugal

De acordo com as Estatísticas Agrícolas – 2015, ocorreu um aumento dos efetivos suínos entre 2014 e 2015 (+ 120 000 cabeças) nas regiões pertencentes à Nomenclatura de Unidade Territorial para Fins Estatísticos (NUTS) II, conforme se ilustra na Tabela 2.5. O Centro e o Alentejo foram as regiões que mais contribuíram para este aumento (INE (b), 2016).

**Tabela 2.5. Efetivos suínos por NUTS II, entre 2014 e 2015 (adaptado de INE (b), 2016)**

| Efetivos suínos (Nº de cabeças) |                              |           |           |
|---------------------------------|------------------------------|-----------|-----------|
| NUTS II                         |                              | Ano       |           |
|                                 |                              | 2014      | 2015      |
| Continente                      | Norte                        | 67 000    | 65 000    |
|                                 | Centro                       | 398 000   | 930 000   |
|                                 | Área Metropolitana de Lisboa | 1 083 000 | 228 000   |
|                                 | Alentejo                     | 523 000   | 969 000   |
|                                 | Algarve                      | 23 000    | 20 000    |
| Açores                          |                              | 29 000    | 30 000    |
| Madeira                         |                              | 4 000     | 5 000     |
| TOTAL                           |                              | 2 127 000 | 2 247 000 |

A produção de carne de porco é a segunda maior atividade do setor pecuário em termos de efetivos de animais. Em Portugal, entre 2013 e 2014 registou-se um aumento de 15 242 t e em 2015 verificou-se, novamente, um aumento de 18 640 t, conforme ilustra a Tabela 2.6. Em 2015, a carne de porco continuou a ser a carne mais consumida em Portugal (44,9 kg por habitante, + 1,3 kg que em 2014) (INE (b), 2016).

**Tabela 2.6. Produção de carne (t) de suínos entre 2013 e 2015, em Portugal (adaptado de INE (b), 2016)**

| Ano  | Produção de carne (t) |
|------|-----------------------|
| 2013 | 366 414               |
| 2014 | 381 656               |
| 2015 | 400 296               |

No ano de 2015 registaram-se dois acréscimos no número de suínos existentes em Portugal, conforme se observa na Figura 2.4. Entre Abril e Dezembro contabilizaram-se mais 103 505 suínos. Em Abril do presente ano, o número de suínos (2 141 816) já era superior ao registado no ano anterior (2 082 569) (IFAP, 2016).

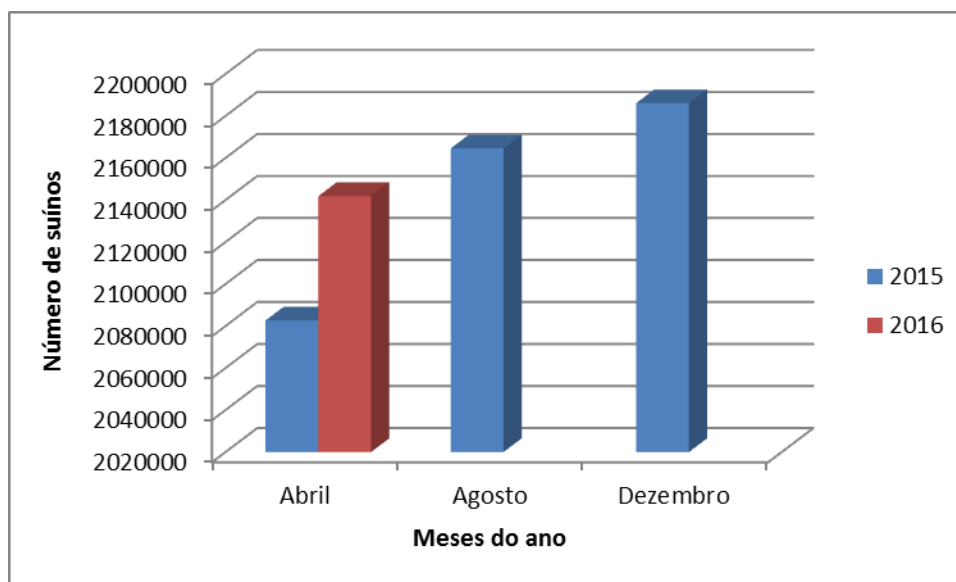


Figura 2.4. Número de suínos nos meses de Abril, Agosto e Dezembro de 2015 e em Abril de 2016 (adaptado de IFAP, 2016)

### 2.2.2. Impactes ambientais, gestão, tratamento e aplicações atuais dos efluentes gerados

O chorume de porco (CP) é constituído pela urina e pelas fezes dos animais bem como pela água de limpeza das instalações onde se encontram alojados. O aumento da ingestão de carne de porco teve como consequência o aumento da produção intensiva, gerando-se grandes quantidades de chorume (Ortega-Martinez et al, 2016).

Este efluente pode contribuir significativamente para a poluição não pontual e, até, contaminar fontes de água potável (Chen et al, 2008), uma vez que apresenta na sua constituição um teor elevado de matéria orgânica, expressa em carência química de oxigénio (CQO) e sólidos suspensos totais (SST) e de compostos azotados e fosfatados (Zhou et al, 2016). Por esta razão e de forma a tratar as grandes quantidades de chorume de porco que são geradas, tendo em vista a recuperação de bioenergia, é necessário que sejam desenvolvidos métodos eficazes e económicos (Zhou et al, 2016).



### **2.2.3. Gestão, tratamento e aplicações atuais do chorume de porco**

Um processo adequado para evitar os problemas que advêm das emissões deste resíduo é a DA, que permite também que o mesmo seja valorizado energeticamente (Ortega-Martinez et al, 2016), uma vez que se trata de um recurso valioso em termos de nutrientes e energia para as culturas (Provenzano et al, 2014). A utilização adequada de CP contribui significativamente para a proteção ambiental bem como para a redução da procura energética (Zhou et al, 2016). No entanto, a DA apresenta alguns desafios, que se prendem com o fato do CP conter um teor baixo de matéria orgânica e dos sólidos contidos no mesmo serem pouco biodegradáveis, o que pode fazer com que o processo se torne desfavorável em termos económicos (Jurado et al, 2016).

Atualmente existem diversas instalações, nas quais o biogás gerado, através da DA com CP, é aproveitado para gerar eletricidade (Ortega-Martinez et al, 2016). No entanto, existem dois problemas relacionados com o tratamento de CP: primeiro, é caracterizado por grandes volumes com reduzidas concentrações de matéria orgânica biodegradável, sendo que quando a energia calorífica é limitada, o aumento da temperatura de digestão é uma tarefa árdua, o que faz com que o CP diluído não seja ideal para a produção de biogás; segundo, o digerido resultante é amplamente utilizado como fertilizante, mas tendo em conta que é produzido em grandes quantidades, com reduzidas concentrações de nutrientes, fazer a gestão da sua distribuição pelos terrenos é algo complexo (Yang et al, 2016).

A fim de melhorar a bioconversão da matéria orgânica em biogás, têm sido implementadas diversas técnicas de pré-tratamento, dado que o CP pode conter elevadas frações de fibras (cerca de 40%, de acordo com Provenzano et al 2014), que são lentamente degradados por microrganismos anaeróbios (Jurado et al, 2016; Ortega-Martinez et al, 2016). O pré-tratamento permite obter substratos mais acessíveis à biomassa microbiana e a sua escolha é dependente do substrato a ser digerido (Ortega-Martinez et al, 2016). Estas estratégias visam a melhoria da eficiência da primeira etapa da DA (Jurado et al, 2016).

Este resíduo tem sido também utilizado no processo de codigestão anaeróbia (co-DA), de forma a equilibrar a razão carbono-azoto (razão C/N) do substrato (Ortega-Martinez et al, 2016). É amplamente utilizado como substrato suporte devido ao seu alto teor de proteína, lípidos e nutrientes (Hernández et al., 2014). Devido à presença de fibras, que restringem a hidrólise, a produção de biogás a partir de chorume é baixa: 290-550 L CH<sub>4</sub>/ kg matéria orgânica (Ferreira et al, 2014).

O chorume é comumente aplicado como fertilizante, uma vez que, desta forma, contribui para a manutenção de carbono orgânico do solo bem como para o armazenamento de nutrientes. No entanto, é necessário limitar a quantidade destes nutrientes, uma vez que uma concentração excessiva pode causar contaminação de águas subterrâneas e lixiviação de nitratos que, por sua vez, conduz à eutrofização (Ferreira et al, 2014).

## **2.3. Processo de Digestão Anaeróbia**

### **2.3.1. Conceito**

A digestão anaeróbia (DA) é um processo complexo de conversão bioquímica (Appels et al, 2011), no qual a matéria orgânica é convertida em biogás, num ambiente livre de oxigênio, por um consórcio de microrganismos anaeróbios (Li et al, 2016). Vários compostos orgânicos são degradados em metano e dióxido de carbono, por microrganismos pertencentes a diferentes grupos funcionais (Zamanzadeh et al, 2016).

O processo de DA pode ser encontrado na Natureza em ambientes anóxicos (Ward et al, 2008; Kythreotou et al, 2014) como, por exemplo, nos cursos de água e em solos encharcados, bem como no intestino dos mamíferos (Ward et al, 2008).

Através desta tecnologia é possível produzir biogás, que pode ter duas funções: ser utilizado como combustível ou ser utilizado na cogeração de eletricidade e calor. A DA torna-se, portanto, eficaz na resolução de problemas, como a poluição ambiental (causada pelas atividades residenciais e indústrias biotecnológicas) e a escassez de energia (El-Mashad et al, 2010; Zhang et al, 2013; Ortega-Martinez et al, 2016).

Diversos estudos têm demonstrado que muitos tipos de resíduos de biomassa sólida, incluindo resíduos das culturas e estrumes de aves e de gado, podem ser processados através da tecnologia de DA (Li et al, 2016).

### **2.3.2. Nota história**

A DA tem sido utilizada no tratamento de resíduos, desde meados de 1800 (Kythreotou et al, 2014). O primeiro digestor em escala industrial já remonta à primeira metade do século XX (Appels et al, 2011).

A produção de biogás através da DA tem sido continuamente desenvolvida desde a crise energética de 1970 (Carlsson et al, 2012), tendo enfrentado um importante crescimento com o aparecimento de sistemas de biomassa imobilizada para o tratamento de efluentes solúveis (Mata-Alvarez et al, 2014).

Desde 1980, tem-se registado uma evolução nos sistemas comerciais de DA (Carlsson et al, 2012). Devido, maioritariamente, à sua capacidade de gerar energia a partir de diversos resíduos, esta tecnologia tem-se tornado vez cada mais popular nos últimos anos (Kythreotou et al, 2014).

### 2.3.3. Etapas do processo

A DA ocorre em quatro etapas principais: hidrólise, acidogénese, acetogénese e metanogénese, conforme ilustra a Figura 2.5 (Goux et al, 2016; Zhou et al, 2016; Mata-Alvarez et al, 2014).

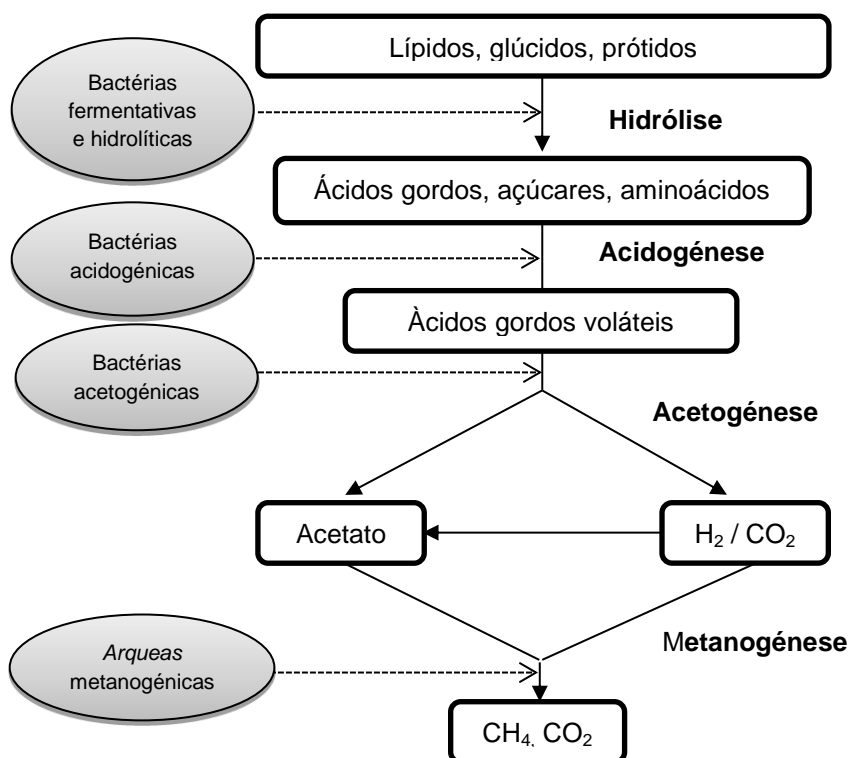


Figura 2.5. Etapas da digestão anaeróbia de substratos orgânicos (adaptado de Zhang et al, 2014)

Cada uma destas etapas envolve diferentes comunidades microbianas, que se encontram em interações contínuas (Goux et al, 2016). O desenvolvimento e a estrutura destas comunidades podem ser extremamente influenciados pela temperatura da digestão, pela taxa de carga orgânica (OLR), pelo tipo de substrato (matéria-prima) e, mesmo, pela configuração do digestor (Goux et al, 2016; Zamanzadeh et al, 2016; Zhou et al, 2016).

A hidrólise é, geralmente, caracterizada por ser a etapa limitante da DA de resíduos sólidos orgânicos, dado que pode ocorrer, primeiramente, adsorção na superfície desses substratos pelas enzimas hidrolíticas (González-Fernández et al, 2008; Carlsson et al, 2012; Zhang et al, 2014), cuja atividade é influenciada por fatores ambientais, como o pH e a temperatura (Carlsson et al, 2012). Nesta etapa ocorre a quebra da parede celular, para que a matéria orgânica esteja disponível para ser degradada biologicamente no interior da célula (González-Fernández et al, 2008). Isto é, ocorre a

hidrolisação dos materiais moleculares grandes bem como dos substratos orgânicos granulares (lípidos, glúcidos e prótidos), pelas bactérias fermentativas, em materiais moleculares mais pequenos e substratos orgânicos solúveis, como ácidos gordos, açúcares e aminoácidos (Zhang et al, 2014). A taxa e extensão da hidrólise são dependentes da composição química do substrato, ou seja, da biodegradabilidade e biodisponibilidade (isto é, disponibilidade de compostos biodegradáveis para a atividade enzimática) do mesmo bem como a área real de superfície por unidade de massa de substrato (Carlsson et al, 2012). A presença de fibras, presentes nos resíduos provenientes da pecuária, restringe a hidrólise (González-Fernández et al, 2008).

A etapa seguinte é a acidogénese, na qual ocorre a degradação dos ácidos gordos, açúcares e aminoácidos em AGV (ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico e ácido valérico), que são os principais produtos intermediários da DA de resíduos orgânicos, pela ação das bactérias acidogénicas (Zhang et al, 2014). O valor de pH apropriado para esta etapa é 6,5 (Zhou et al, 2016).

Seguidamente, através da acetogénese, os AGV são digeridos em acetato, hidrogénio ( $H_2$ ) e  $CO_2$ , pelas bactérias acetogénicas (Zhang et al, 2014).

Finalmente, na etapa da metanogénese, ocorre a produção de  $CH_4$  e  $CO_2$ , por dois grupos de *arqueas* metanogénicas: as metanogénicas acetoclásticas, que formam  $CH_4$  a partir da redução de ácido acético, e as metanogénicas hidrogenotróficas, formadoras de  $CH_4$  a partir da redução de  $CO_2$ , utilizando o  $H_2$  como dador de eletrões. (Zhang et al, 2014). Devido à sua baixa taxa de crescimento e elevada sensibilidade face a condições ambientais diversas, estas *arqueas* são consideradas fatores-chave na limitação da celeridade do processo (Goux et al, 2016). Importa referir que, a maior parte do  $CH_4$  pode ser produzida através da via acetato, desde que o principal produto, durante o processo de DA, sejam os AGV (Zhang et al, 2014). Por esta razão, a metanogénese é, estritamente, dependente das três etapas enunciadas anteriormente (Dechrugsa et al, 2013). Esta etapa pode ser inibida por diversos compostos, como amoníaco, sulfureto de hidrogénio e AGV bem como fatores do processo (temperatura, pH, entre outros). O valor de pH apropriado varia de 6,8 a 7,2 (Zhou et al, 2016).

## **2.3.4. Parâmetros de controlo do processo**

### **2.3.4.1. Parâmetros físico-químicos**

#### **2.3.4.1.1. Temperatura**

É um dos parâmetros de controlo de maior importância, na medida em que influencia o processo de DA, quer a nível da atividade enzimática, quer a nível da produção de metano e da qualidade do digerido que é obtido (Zhang et al, 2014).

Com o aumento da temperatura verifica-se o aumento da eficiência de bioconversão da DA (Zhang et al, 2014). A diminuição da temperatura resulta numa menor taxa de produção de AGV e

menor taxa de utilização do substrato, bem como menor taxa metabólica dos microrganismos (Mao et al, 2015).

De forma a manter o processo estável, é necessário que as variações de temperatura sejam inferiores a 0,6 °C por dia. Se a taxa de variação for superior a 1 °C por dia, pode ocorrer uma falha no processo (Zhang et al, 2014).

#### **2.3.4.1.2. Ácidos gordos voláteis**

O problema inerente aos ácidos gordos voláteis (AGV) reside no facto de poderem ser acumulados quando a taxa de carga orgânica (OLR) da alimentação for elevada, o que resulta na diminuição do pH e, até mesmo, na falha do processo. De entre os quatro AGV principais, o acético e o propiónico são fundamentais para a DA, na medida em que as suas concentrações podem indiciar o desempenho do processo (Zhang et al, 2014).

Foi demonstrado por estudos anteriores que o processo pode falhar, caso a razão ácido propiónico/ácido acético seja superior a 1,4 g L<sup>-1</sup> ou se a concentração de ácido acético for superior a 0,8 g L<sup>-1</sup> (Zhang et al, 2014).

#### **2.3.4.1.3. pH e alcalinidade**

Tal como a temperatura, o pH também é um dos parâmetros mais relevantes que influenciam a DA, na medida em que as bactérias anaeróbias necessitam de um valor de pH apropriado para se poderem desenvolver (Zhang et al, 2014). Por exemplo, as bactérias fermentativas e hidrolíticas necessitam de um pH na ordem dos 5,5, enquanto que para as bactérias acidogénicas um valor de pH de 6,5 é mais favorável (Zhou et al, 2016). Já no que diz respeito às *arqueas* metanogénicas, o valor de pH apropriado varia de 6,8 a 7,2 (Zhang et al, 2014; Zhou et al, 2016).

A taxa de crescimento dos microrganismos é significativamente afetada pelas mudanças de pH. Tem-se observado um aumento da abundância relativa de espécies microbianas, de 6 (pH=4) para 14 (pH=7) (Mao et al, 2015).

Devido à acumulação de AGV quando é aplicada uma OLR elevada, é necessário que seja evitada a diminuição do pH, que pode assegurada pela alcalinidade. Os valores de alcalinidade dos reatores anaeróbios são dependentes do substrato a ser degradado e variam de 2000 a 18 000 mg/L de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) (Álvarez et al, 2010)

#### 2.3.4.1.4. Razão Carbono/Azoto

O desempenho do processo também é afetado pela razão carbono/azoto (razão C/N), que diz respeito aos níveis de nutrientes de um substrato (Mao et al, 2015). É conveniente que exista um balanço apropriado de nutrientes para o crescimento das bactérias, de modo a que a DA seja estável, numa operação a longo prazo (Zhang et al, 2014). Esta razão é dependente do tipo de substrato, sendo que uma razão C/N ideal para os microrganismos é 25-30/1 (Ward et al, 2008; Zhang et al, 2014; Mao et al, 2015).

Uma razão C/N elevada induz uma baixa taxa de solubilização dos prótidos e conduz a uma baixa concentração de azoto amoniacal ( $\text{N-NH}_4^+$ ). Uma razão C/N baixa aumenta o risco de inibição pelo amoníaco, que causa uma utilização insuficiente das fontes de carbono e é tóxico para as *arqueas* metanogénicas (Mao et al, 2015).

#### 2.3.4.1.5. Substâncias inibidoras

Uma substância diz-se inibidora quando causa uma mudança adversa na população microbiana ou quando inibe o crescimento bacteriano. A diminuição da taxa de produção de gás (GPR) e a acumulação de AGV indiciam uma provável inibição do processo.

Geralmente, as substâncias inibidoras presentes nos digestores anaeróbios incluem:  $\text{N-NH}_4^+$ , ácido sulfídrico, fenóis, iões de metais leves, metais pesados, entre outros (Chen et al, 2008).

Apesar do azoto ser um nutriente essencial para o crescimento bacteriano, desempenhando um papel importante no equilíbrio da razão C/N, pode ser tóxico se presente em concentrações elevadas. Pode conduzir a uma produção de biogás baixa ou até mesmo à falha do processo (se se verificar uma concentração de 1,7-1,8 g L<sup>-1</sup>, na forma de  $\text{N-NH}_4^+$ ), bem como resultar em emissões a partir do digerido. O grau da inibição depende do substrato, do inóculo, do pH, da temperatura e dos períodos de aclimatização (Zhang et al, 2014).

Os fenóis podem causar dificuldades nos processos de bioconversão, ao atuarem como inibidores da hidrólise e da fermentação de açúcares (Mussato et al (b), 2011).

Os elementos metálicos (sódio (Na), magnésio (Mg), potássio (K), cálcio (Ca), alumínio (Al), crómio (Cr), zinco (Zn), entre outros) por desempenharem um papel importante na síntese e manutenção de atividades enzimáticas são necessários para as bactérias anaeróbias. No entanto, se a sua concentração for muito elevada, podem causar a inibição do processo, devido à rutura estrutural e funcional das enzimas. Estudos descrevem que a concentração ótima de Na para as *arqueas* metanogénicas é de 350 mg L<sup>-1</sup> e a de Ca varia entre 150 a 300 mg L<sup>-1</sup>. O nível de inibição está dependente da concentração total do metal bem como da sua forma química, do pH e do potencial redox (Zhang et al, 2014).

## **2.3.4.2. Parâmetros operacionais**

### **2.3.4.2.1. Tempo de Retenção Hidráulico**

O tempo de retenção hidráulico (TRH) representa o tempo necessário para que a degradação da matéria orgânica ocorra de acordo com a eficiência pré estabelecida para o processo. Está dependente da temperatura, da composição do substrato e da taxa de carga orgânica (OLR) e encontra-se associado com a taxa de crescimento microbiano (Mao et al, 2015).

Para o tratamento de resíduos em regime mesofílico são necessários 15 a 30 dias. Um TRH baixo conduz à acumulação de AGV, ao invés de que um TRH elevado não permite que, na maior parte dos casos, o processo de DA seja economicamente viável, atendendo aos elevados volumes de reator, o que se repercute em maiores custos de investimento (Mao et al, 2015).

### **2.3.4.2.2. Taxa de Carga Orgânica**

A taxa de carga orgânica (OLR), expressa em g substrato L reator<sup>-1</sup>dia<sup>-1</sup>, corresponde à razão entre a carga de alimentação diária e o volume do reator (Mao et al, 2015). Pode ser expressa em SVT e/ou CQO.

A produção de biogás tende a aumentar, até certo ponto, com o aumento da OLR. No entanto, se esta taxa for extremamente elevada pode ocorrer a inibição da atividade das *arqueas* metanogénicas. Tal facto, conduz a uma produção elevada de AGV que pode ter efeitos prejudiciais no processo como, por exemplo, uma acidificação irreversível (Mao et al, 2015).

## **2.3.5. Parâmetros de rendimento do processo**

A eficácia do processo da DA baseia-se, maioritariamente, no volume de metano produzido (Carlsson et al, 2012; Dechrugsa et al, 2013).

Comumente, são considerados 4 parâmetros-chave: a produção específica de gás (SGP), a taxa de produção de biogás (GPR), as eficiências de remoção ( $E_R$ ) e a energia específica de conversão da carga orgânica de alimentação (SELR).

O parâmetro SGP (mL g substrato<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup>) é dado pela razão entre a produção diária de biogás e a carga de alimentação por dia. Pode ser expressa em SVT e/ou CQO e em termos de biogás e/ou metano.

O parâmetro GPR (mL L reator<sup>-1</sup>dia<sup>-1</sup>) consiste na produção diária de biogás pelo volume do reator e pode ser expresso em biogás e/ou metano.

As eficiências de remoção consistem na percentagem de substrato que é removido do reator anaeróbio de mistura completa (CSTR) durante o processo de DA. Podem ser obtidas através da seguinte equação:

$$E_R = \frac{(S-S_e) (gL^{-1})}{S (gL^{-1})} \times 100,$$

onde S corresponde à concentração de substrato presente no afluente e Se a concentração de substrato presente no efluente do CSTR.

O parâmetro SELR ( $\text{dia}^{-1}$ ) permite avaliar a estabilidade do reator e é calculado através da expressão seguinte:

$$\text{SELR} (\text{dia}^{-1}) = \frac{\text{Carga de alimentação (expressa em CQO)} (\text{g dia}^{-1})}{V (L) \times [\text{SSVT}] (g L^{-1})},$$

onde V representa o volume útil do reator e [SSVT] a concentração de SSVT do digerido.

Se o SELR for inferior a  $0.4 \text{ dia}^{-1}$ , considera-se que o reator está a funcionar em condições estáveis (Pinto et al, 2016).

### 2.3.6. Vantagens e Desvantagens

A DA, classificada dentro dos processos de conversão bioquímica, é um processo que oferece vantagens significativas sobre outras formas de tratamento (Ward et al, 2008; Appels et al, 2011). É uma tecnologia bem-sucedida no tratamento de resíduos húmidos, mesmo que estes contenham um teor de matéria seca inferior a 40%. Tal já não é possível quando se fala da combustão, da pirólise ou da gaseificação, na medida em que, no caso destas tecnologias é necessária uma etapa de pré-secagem, antes dos resíduos poderem ser processados (Appels et al, 2011). As desvantagens da DA prendem-se com o facto de ser um processo caracterizado por elevada complexidade e não linearidade (Jurado et al, 2016).

Na Tabela 2.7 encontram-se sistematizadas as vantagens e desvantagens da DA.



**Tabela 2.7. Vantagens e desvantagens da DA**

| <b>VANTAGENS</b>  | <b>DESVANTAGENS</b>  |
|---|--|
| Fonte competitiva, quanto à eficiência e ao custo, para a produção de energia limpa, renovável e amiga do ambiente (Appels et al, 2011; Raposo et al, 2011; Ebner et al, 2016; Zhou et al, 2016); | Devido à diversidade de substratos, baixa eficiência dos reatores e de abordagens referentes ao tratamento de sobrenadantes e resíduos envolvidos no processo, ainda não é um produtor eficaz de energia renovável (Li et al, 2016);   |
| Reciclagem de nutrientes, redução de odores e redução do teor de sólidos suspensos voláteis totais (SSVT) (González-Fernández et al, 2008; Ebner et al, 2016)                                     | Baixo rendimento de biogás, devido à baixa carga orgânica, no caso da digestão de um simples substrato (Mata-Alvarez et al, 2014; Ebner et al, 2016);  |
| Redução das emissões de GEE (Kythreotou et al, 2014; Goux et al, 2016; Yang et al, 2016);   | Possibilidade de inibição das <i>arqueas</i> metanogénicas, se estiverem presentes elevadas concentrações de azoto no chorume e, consequente, instabilidade do processo (Mata-Alvarez et al, 2014; Ebner et al, 2016);   |
| Maior flexibilidade de gestão de adubos animais (Ebner et al, 2016)   | Presença de concentrações substanciais de uma grande variedade de substâncias inibidoras, que são a principal causa de perturbação e falha do digestor anaeróbio (Chen et al, 2008);   |
| Controlo da poluição, proveniente de operações agrícolas e industriais, como a recuperação de energia, compensando o uso de combustíveis fósseis (Chen et al, 2008)                               | Longo tempo de retenção (tipicamente, 20 a 30 dias) (Appels et al, 2011);  |
| Inativação e destruição de agentes patogénicos em regime termofílico (González-Fernández et al, 2008; Goux et al, 2016);  | Possível incapacidade dos microrganismos anaeróbios em degradar, eficientemente, alguns componentes da biomassa, que pode causar uma baixa eficiência global de degradação da matéria orgânica (Appels et al, 2011);   |
| Produção de menor quantidade de lamas da biomassa em comparação com as tecnologias de tratamento aeróbio (Ward et al, 2008; Chen et al, 2008);  |  |
| O digerido produzido é um fertilizante melhorado em termos da sua disponibilidade para as plantas (Ward et al, 2008);   | O arranque de um digestor anaeróbio pode demorar entre dois a quatro meses, sendo necessário um tempo semelhante para que a eficiência do processo seja analisada, e é necessário que o número de medições seja elevado, durante um longo período de tempo (Hamawand, 2015). |
| Aplicável em pequena escala (Appels et al, 2011).   |  |

### **2.3.7. Biogás**

#### **2.3.7.1. Composição e propriedades**

O biogás é uma fonte de energia renovável e versátil, resultante da DA de diversos compostos orgânicos (Carlsson et al, 2012; Provenzano et al, 2014; Lijó et al, 2014).

Apresenta na sua constituição 55-70% de metano ( $\text{CH}_4$ ) e 30-45% de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) (Zhang et al, 2016) e, também, gases residuais, tais como ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), azoto elementar ( $\text{N}_2$ ) e hidrogénio ( $\text{H}_2$ ) (Goux et al, 2016). Em condições ótimas, a razão típica  $\text{CH}_4:\text{CO}_2$  é 60:40 (Kythreotou et al., 2014).

#### **2.3.7.2. Valorização**

O desempenho operacional de um digestor anaeróbio é de extrema importância, devendo ser otimizado para se atingirem os maiores rendimentos possíveis do processo, para que o biogás possa ser utilizado como uma fonte de energia renovável (Zhang et al, 2016).

Uma valorização possível do biogás é a produção combinada de calor e eletricidade (CHP), numa instalação de cogeração (Appels et al, 2011; Carlsson et al, 2012; Goux et al, 2016; Zhou et al, 2016). Uma eficiência elétrica de 33% e uma eficiência térmica de 45% são, tipicamente, alcançadas nestas instalações (Appels et al, 2011). O biogás, quando convertido em eletricidade e calor, é sobretudo utilizado na refrigeração e sistemas de aquecimento das unidades agropecuárias (Dechrugsa et al, 2013).

Em alternativa, e para que possa ser injetado na rede municipal de gás natural ou ser utilizado como combustível, o biogás pode ser purificado para a obtenção de biometano (Appels et al, 2011; Carlsson et al, 2012; Goux et al, 2016; Zhou et al, 2016).

Pode, também, ser incinerado, com a vantagem de não gerar muitos poluentes (Appels et al, 2011).

#### **2.3.7.3. Benefícios ambientais e socioeconómicos**

Do ponto de vista ambiental, os benefícios do biogás são, entre outros, a produção de energia verde, a eliminação de resíduos orgânicos e a redução da emissão de GEE (Mao et al, 2015).

Do ponto de vista socioeconómico, o biogás possui um custo de matéria-prima relativamente baixo e o seu preço de venda é menor quando comparado com o gasóleo ou com o petróleo. Apresenta, também, o benefício de reduzir, ainda que significativamente, os custos de tratamento de resíduos (Mao et al, 2015).

### **2.3.8. Digerido**

#### **2.3.8.1. Composição e propriedades**

Tal como o biogás, o digerido também é um produto da DA, que é rico em nutrientes, e através do qual é possível reconduzir os mesmos de volta para o solo ao invés de utilizar fertilizantes minerais (Lijó et al, 2014).

O tipo de substrato utilizado, o desenvolvimento do processo anaeróbio no digestor e o pós-tratamento são fatores condicionantes das propriedades do digerido (Mata-Alvarez et al, 2014).

As características de um digerido de elevada qualidade prendem-se com o teor de nutrientes, pH, ausência de impurezas inorgânicas, higienização e segurança relativamente à presença de agentes patogénicos (Hamawand, 2015).

#### **2.3.8.2. Aplicações**

As propriedades físico-químicas, a estabilidade e a higienização do digerido podem condicionar a sua aplicação ao solo, que só deve ser realizada depois de um pós-tratamento, para que se assegure que não são estabelecidas novas formas de transmissão de agentes patogénicos entre pessoas e animais (Mata-Alvarez et al, 2014).

Uma das aplicações mais frequentes do digerido na agricultura é como fertilizante ou aditivo orgânico (Appels et al, 2011; Lijó et al, 2014), permitindo valorizar um resíduo industrial e evitar a produção de adubos minerais (Lijó et al, 2014; Hamawand, 2015). Existe a possibilidade de se proceder à secagem do digerido, sendo vendido como fertilizante seco, reduzindo-se, desta forma, eventuais problemas patogénicos (Hamawand, 2015).

Em Itália, por exemplo, o digerido é separado em duas frações: uma fração líquida que, por ser rica em azoto e potássio, é utilizada, geralmente, para fertirrigação do terreno, e uma fração sólida, que é vendida como fertilizante orgânico, dado que retém uma grande quantidade de fósforo total ( $P_t$ ) e sólidos voláteis totais (SVT) (Provenzano et al, 2014).

Pode também ser transformado em biocarvão, sendo que pode ser empregue como adsorvente para a purificação quer de águas residuais quer de gases de combustão (Appels et al, 2011).

A fim de melhorar a qualidade dos produtos finais, o digerido pode, também, ser usado como substrato no processo de compostagem, graças às suas propriedades físico-químicas (Provenzano et al, 2014).

## 2.4. Processo de codigestão anaeróbia

A codigestão anaeróbia (co-DA) consiste na digestão de dois ou mais substratos no mesmo digestor, o que pode estabelecer um sinergismo positivo e permitir aumentar a eficiência do processo, na medida em que possibilita um melhor balanço entre carbono e nutrientes (El-Mashad et al., 2010; Álvarez et al, 2010; García-Gen et al., 2014; Lijó et al, 2014; Mata-Alvarez et al, 2014).

A eficiência do processo, tendo em conta que envolve complexas vias biológicas, pode ser afetada pela temperatura, pelo valor de pH, pela razão C/N, pela OLR, pela composição e proporção dos substratos, entre outros (García-Gen et al., 2014).

As proporções dos substratos devem ser adequadas e equilibradas, para que se opere em condições de estabilidade, de forma a maximizar a produção de metano, minimizar efeitos antimicrobianos adversos e não perturbar a qualidade do digerido (Ferrer et al, 2014; García-Gen et al., 2014; Mata-Alvarez et al, 2014), bem como evitar processos de inibição e tornar as unidades de biogás rentáveis (Álvarez et al, 2010).

Esta bioconversão simultânea de vários substratos tem potencial para aumentar a produção de biogás, devido às características complementares dos mesmos (García-Gen et al., 2014). De acordo com a literatura existente, com a co-DA é possível aumentar a produção de biogás em 10%, comparativamente à digestão de uma única matéria-prima (Lijó et al, 2014).

Os principais substratos utilizados, atualmente, são resíduos agrícolas e agroalimentares (Ebner et al, 2016). Diversos estudos mencionam que os resíduos alimentares são potencialmente viáveis para a co-DA com dejetos de animais, uma vez que são materiais com elevada biodegradabilidade (El-Mashad et al., 2010; Zhang et al., 2013). Uma solução viável para a eliminação de substratos agrícolas em áreas de elevada produtividade, é a sua utilização na co-DA. No entanto, é necessário ter em conta que estes substratos podem conter óleos aromáticos ou polifenóis que podem inibir o desenvolvimento de populações *arquea* dentro dos consórcios metanogénicos (Ferrer et al, 2014).

Pode-se obter um melhor desempenho da co-DA comparativamente à digestão simples através da combinação de CP com substratos ricos em carbono, com elevada razão C/N e com grandes quantidades de matéria orgânica facilmente biodegradável (Ferrer et al, 2014, Mata-Alvarez et al, 2014). Além de que a co-DA pode reduzir a concentração de certos compostos presentes no chorume, como amoníaco e AGV, que podem ser tóxicos para o processo (Ferrer et al, 2014).

Devido à maior produção de metano, a co-DA é, portanto, uma opção viável para ultrapassar os inconvenientes da digestão de um único substrato, também denominada de monodigestão (Mata-Alvarez et al, 2014).


As vantagens e desvantagens do processo de co-DA apresentam-se na Tabela 2.8.

**Tabela 2.8. Vantagens e Desvantagens da co-DA**

| VANTAGENS   | DESVANTAGENS  |
|---|---|
| <p>Através da combinação de substratos é possível aumentar a carga orgânica e, deste modo, melhorar o desempenho do processo (maior rendimento de biogás), diluindo compostos tóxicos ou inibitórios e fornecendo macro ou micronutrientes (Zhang et al., 2013; Mao et al, 2015; Ebner et al, 2016);</p> <p>A co-DA de um substrato de baixa razão C/N com outro de elevada razão C/N pode ajustar a relação definida como ótima para o processo (Ward et al, 2008);</p> <p>A adição de um substrato B pode compensar a produção excessiva de metabolitos, que inibem a metanogénese, de um substrato A (Zhang et al, 2016);</p> <p>Melhoria da capacidade tampão da mistura e da qualidade do produto resultante da digestão (Zhang et al, 2014; Mao et al, 2015);</p> <p>Transformação de vários fluxos de resíduos apenas numa instalação, o que permite um uso mais eficiente dos equipamentos (García-Gen et al, 2014);</p> <p>Comparativamente com a compostagem ou com a monodigestão anaeróbia, possibilita menores emissões de GEE e o impacto das alterações climáticas é menor (García-Gen et al, 2014).</p> | <p>O digerido contém, ainda, grandes quantidades de <math>\text{N-NH}_4^+</math>, bem como de matéria orgânica que não foi totalmente degradada pelos microrganismos, o que resulta em emissões residuais de GEE (Regueiro et al, 2016);</p> <p>Pode ocorrer a produção de digeridos instáveis (sobrando uma elevada concentração de matéria orgânica facilmente biodegradável), aquando a adição de um co-substrato, que podem exercer efeitos negativos na mineralização da matéria orgânica bem como na transferência de nutrientes no sistema planta-solo (Mata-Alvarez et al, 2014).</p> |

## 2.5. Contributo do trabalho desenvolvido

O objetivo principal deste trabalho foi testar a capacidade das borras de cereais e café enquanto um co-substrato adequado para otimizar o processo de co-DA com CP, isto é, avaliar se a sua utilização permite aumentar a eficiência de produção de biogás.

Executou-se também uma análise estatística, através do *software* , dos resultados obtidos relativamente aos parâmetros de rendimento (GPR e SGP) do processo de co-DA, de forma a averiguar a existência de diferenças significativas entre as misturas de alimentação consideradas.

## Capítulo 3 – Caracterização da empresa Nestlé

### 3.1. A Nestlé no Mundo

A Nestlé foi fundada por Henri Nestlé, o inventor da farinha láctea, completando no presente ano 150 anos de existência. Dedica-se à nutrição, saúde e bem-estar dos seus consumidores em todas as fases das suas vidas.

Em 2015, o Grupo Nestlé (formado em 1905) operou em 436 fábricas espalhadas por 189 países (Nestlé Portugal (b), 2016).

A procura incessante pelo valor sustentável a longo prazo para os acionistas da Nestlé bem como para a sociedade em geral conduziu à estratégia de Criação do Valor Partilhado. A base desta abordagem consiste no respeito pelas pessoas e pelas diferentes culturas bem como pelo meio ambiente e pelo futuro do planeta (Nestlé Portugal (a), 2014; Nestlé Portugal (b), 2016).

No ano corrente, a Nestlé apresenta 39 compromissos, que almeja alcançar em 2020 ou antes, de forma a apoiar a Criação de Valor Partilhado, que assentam nos cinco pilares de atuação da empresa: Nutrição, Água, Desenvolvimento Rural, Sustentabilidade Ambiental e Comunidade e Capital Humano (Nestlé Portugal (b), 2016). No que concerne à Sustentabilidade Ambiental, os compromissos são os seguintes (Nestlé, 2016):

- Melhorar a eficiência dos recursos, para que não haja a deposição de resíduos em aterro ou para que não sejam incinerados sem existir recuperação de energia (em 2015, 22% das fábricas da Nestlé atingiram o objetivo de “Zero Desperdícios”, tendo sido alcançado o objetivo proposto, que era de 10%);
- Proporcionar a liderança face às alterações climáticas – a Nestlé labora no sentido de reduzir as emissões de GEE e aumentar o seu uso de energia renovável, de acordo com o resultado da Conferência de 2015 das Nações Unidas para as alterações climáticas. O objetivo proposto (redução de 35% das emissões de GEE por tonelada de produto, desde 2005) foi ultrapassado, tendo a Nestlé reduzido em 2015 a emissão direta de GEE em 42,7%;
- Promover transparência e pro-atividade, dedicando-se à política climática a longo prazo – o compromisso da Nestlé passa pela liderança e pela participação ativa numa série de iniciativas para orientar o diálogo acerca da política climática;
- Melhorar o desempenho ambiental das embalagens, que cumprem um papel crucial, por exemplo, na prevenção do desperdício alimentar. Em 2015, a Nestlé evitou o uso de 58 284 toneladas de material constituinte das embalagens. O compromisso em 2017 é aumentar para 100 000 toneladas;
- Avaliar e otimizar o impacto ambiental dos produtos, na fase inicial de desenvolvimento ou de renovação – em 2015 foram avaliados 6 174 projetos, usando ferramentas de conceção ecológica. O objetivo para 2017 é ampliar ainda mais as bases de dados acerca das matérias-primas agrícolas;
- Fornecer informação ambiental precisa e significativa acerca dos produtos, de modo a sensibilizar os consumidores. Em 2015, a Nestlé forneceu informação ambiental, baseada em evidências científicas do ciclo de vida dos produtos, aos consumidores de 119 países (por exemplo,

uso de códigos QR (*'Quick Response'*) nas embalagens dos produtos). O compromisso em 2016 é o acesso desta informação aos consumidores de todos os países, para que possam fazer escolhas informadas e melhorar os seus próprios impactes ambientais;

- Preservar o capital natural, incluindo as florestas – estima-se que a desflorestação contribua em quase 20% para as emissões globais de GEE bem como para a perda de biodiversidade. A Nestlé está empenhada em mobilizar recursos para que até 2020 se atinja o objetivo “Zero Desflorestação”.

### 3.2. A Nestlé em Portugal

A Nestlé está em Portugal há 93 anos, abrangendo diversas áreas alimentares: cafés torrados, bebidas de cereais, cereais de pequeno-almoço, nutrição infantil, alimentação para animais de companhia, entre outras (Nestlé Portugal (a), 2014).

Em 2015, a empresa registou um aumento ao nível do volume de negócios, das exportações e dos investimentos, face a 2014 (Nestlé Portugal (b), 2016).

Na Figura 3.1 encontra-se a localização da sede, das 3 fábricas, do centro de distribuição e das delegações da Nestlé Portugal.



**Figura 3.1. Localização da sede, fábricas, centro de distribuição e delegações da Nestlé Portugal (adaptado de Nestlé Portugal (b), 2016)**

### **3.2.1. Caracterização da Fábrica de Avanca**

#### **3.2.1.1. Descrição e localização**

A Fábrica de Avanca, umas das três Fábricas da Nestlé Portugal, localiza-se na Freguesia de Avanca, Concelho de Estarreja, Distrito de Aveiro. Iniciou a sua atividade em 1923, como Sociedade de produtos lácteos. Foi a primeira fábrica portuguesa a produzir leite em pó simples (Nestlé Portugal (a), 2014; Nestlé Portugal (b), 2016). A sua vista geral encontra-se na Figura 3.2.

Esta fábrica apresenta a CAE (Classificação das Atividades Económicas) 10830, que corresponde à Indústria do café e do chá. Os produtos fabricados são: leite em pó, cereais infantis, cereais de pequeno-almoço, bebidas de cereais, produtos direcionados à restauração e natas refrigeradas (Nestlé Portugal (a), 2014). Das 37 mil toneladas de produtos fabricados anualmente, metade são exportados para mais de 40 países, em três continentes (Nestlé Portugal (b), 2014).



**Figura 3.2. Vista geral da Fábrica de Avanca (adaptado de Nestlé Portugal (a), 2016)**

#### **3.2.1.2. Processo de fabrico de produtos solúveis com café**

O processo de fabrico desta gama de produtos engloba oito fases, conforme ilustra a Figura 3.3: processamento; torrefação; extração; concentração (evaporação); secagem e aglomeração; peneiração e arrefecimento; enchimento e embalagem; e paletização, envolvimento e etiquetagem (Nestlé Portugal, 2015).



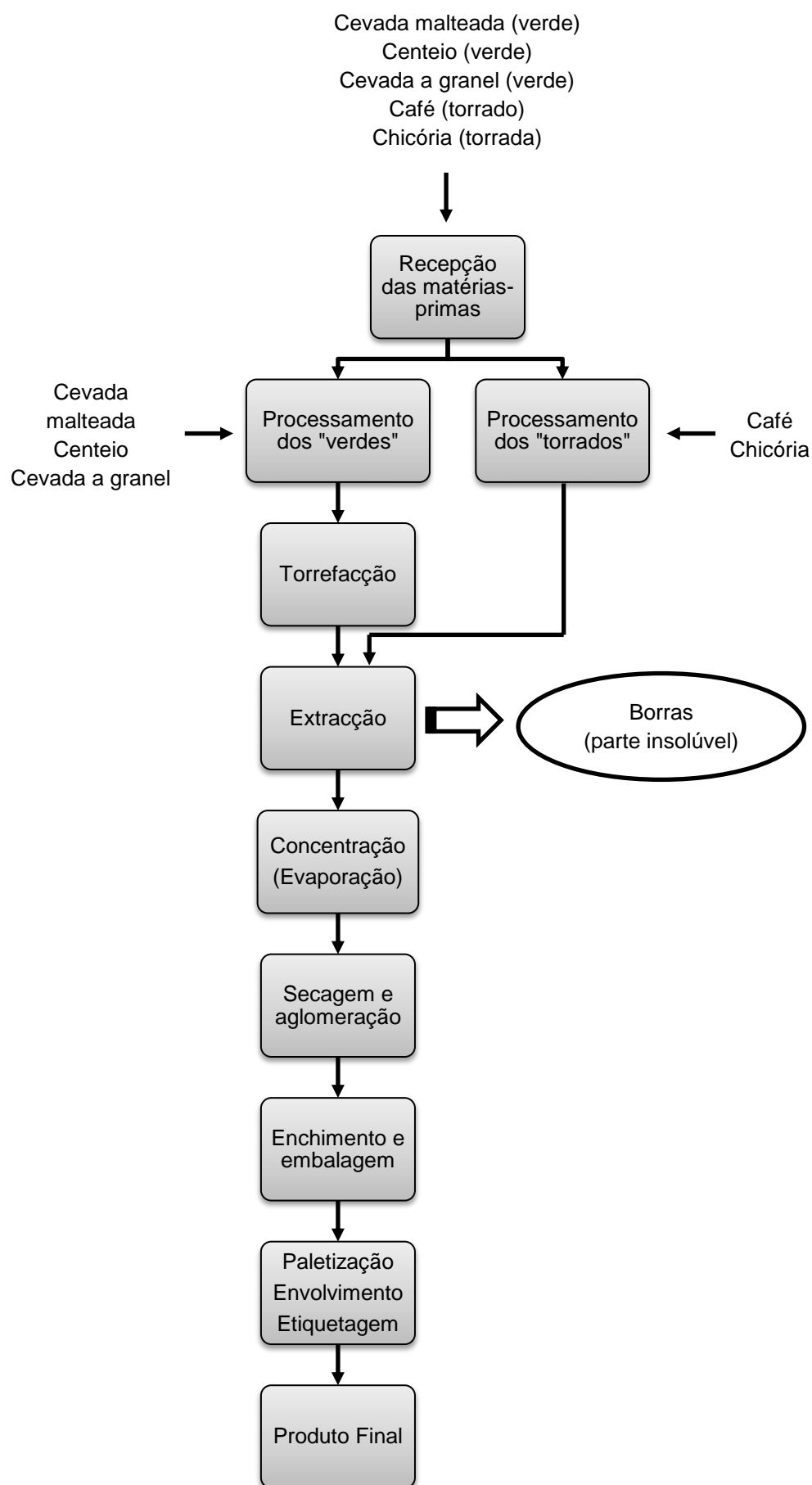


Figura 3.3. Esquema do processo de fabrico de produtos solúveis com café (adaptado de Nestlé Portugal, 2015)

A Tabela 3.1 contém a descrição de cada fase do processo, o respetivo equipamento utilizado bem como as entradas e saídas do processo.

**Tabela 3.1. Breve descrição das fases do processo de fabrico e respetivo equipamento utilizado (adaptado de Nestlé Portugal, 2015)**

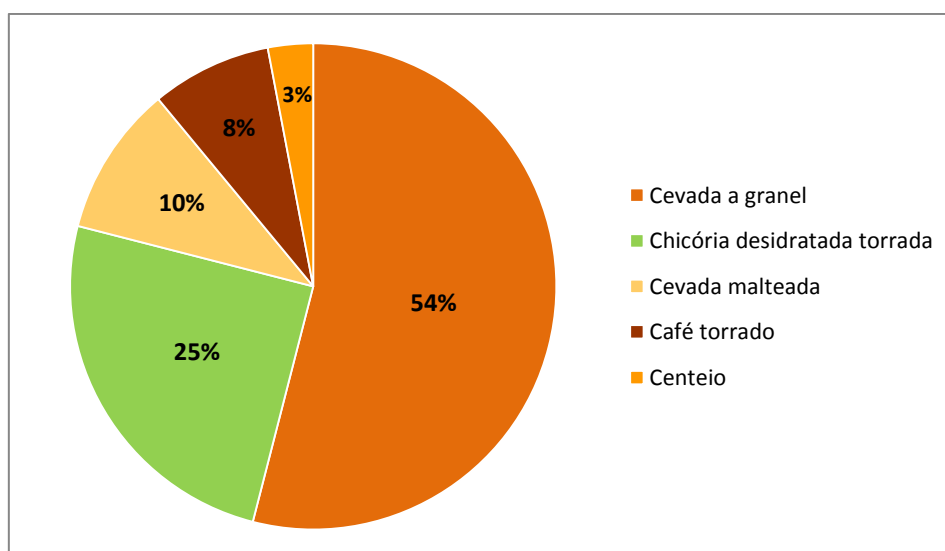
| FASE                      | EQUIPAMENTO   | DESCRIÇÃO   | ENTRA   | SAI  |
|---------------------------|---|---|---|--|
| Processamento             | Limpadora e balança   | Vazamento, peneiração, despedragem, remoção de corpos metálicos, pesagem e silagem  | Matérias-primas   | Palhas; finos e poeiras; pedras; corpos estranhos; sacos de ráfia; <i>big-bags</i>   |
| Torrefação                | Torradores de tambor rotativo: Probat (1500) e Barth (7500) | Tratamento térmico por condução e convecção forçada   | Matérias-primas “verdes” e limpas; gás natural; água  | Vapor de água; compostos orgânicos Voláteis; monóxido de carbono; óxidos de azoto; partículas  |
| Extração                  | Células de extração   | Deposição das matérias-primas torradas por camadas, entre os filtros de topo e do fundo de cada célula; hidrólise e difusão das substâncias solúveis para a fase aquosa, por injeção de água, a alta temperatura e pressão  | Matérias-primas “torradas”; água a temperatura e pressão elevadas; Vapor de água  | Borras (parte insolúvel); água residual (efluente da limpeza química do equipamento; efluente da prensagem das borras; efluente da refrigeração) |
|                           | Extrator Niro + centrifugador                               | Impulsioneamento das matérias-primas torradas, alimentadas a um extremo do corpo cilíndrico do extrator, para outro extremo por ação de sem-fins (a circulação, em contracorrente, de vapor garante a extração); separação das borras através da centrifugação  |   |  |
| Concentração (evaporação) | Coluna de “stripping” + evaporador de filme ascendente      | Remoção inicial de aroma por “stripping” com vapor; concentração do licor por evaporação a baixa pressão; Adição do aroma retirado inicialmente.  | Extrato diluído; vapor  | Condensados ácidos   |
| Secagem e aglomeração     | Torre de secagem com ar quente (Egron)                      | Injeção de CO <sub>2</sub> (para acerto da cor do produto) no topo da torre em contracorrente com ar quente, através de espalhamento com vapor; recolha do produto no fundo, após a transferência de água para o ar; separação do pó e realimentação à torre, através da passagem do ar por ciclones; reintrodução de pó fino na torre através de buses de vapor de vários andares, que garante a aglomeração | Inulina; extrato; hidróxido de potássio; mel, aroma de mel, caramelo, água; CO <sub>2</sub> ; Vapor de baixa e alta pressão; ar quente/frio | Partículas; ar quente húmido e frio  |

**Tabela 3.1. Breve descrição das fases do processo de fabrico e respetivo equipamento utilizado (continuação)**

| FASE                                    | EQUIPAMENTO  | DESCRIÇÃO   | ENTRA                          | SAÍ   |
|---|--|---|--------------------------------|---|
| Peneiração e arrefecimento              | "Fluid-lift" vibratório com injeção de ar                        | Fluidização e arrefecimento de leito de pó vindo do EGRON, num peneiro adequado, por injeção de ar frio | Produto "seco" quente; ar frio | Ar frio   |
| Enchimento e embalagem                  | Enchedora, capsuladora, rotuladora, agrupadora e retratilizadora |   | Produto a granel               | Vidro; papel e cartão; plástico; madeira; tampas; recipientes de tinta de impressão |
| Paletização, Envolvimento e Etiquetagem |  |   | Tabuleiros                     | Produto final em unidades de venda  |

### 3.2.1.3. Características, quantidades e destino do resíduo gerado

As borras de cereais e café são o resíduo resultante do processo de fabrico de produtos solúveis com café da fábrica de Avanca. São constituídos por cevada a granel (54%), chicória desidratada torrada (25%), cevada malteada (10%), café torrado (8%) e centeio (3%), conforme se pode visualizar na Figura 3.4 (Nestlé Portugal, 2015).



**Figura 3.4. Composição física média das borras de cereais e café (adaptado de Nestlé Portugal, 2015)**

A composição das borras de cereais e café varia com o tipo e quantidade de matérias-primas utilizadas bem como com a quantidade de água empregue na fase de extração. Podem apresentar valores de humidade da ordem dos 75%.

A fração orgânica destes resíduos é formada por compostos solúveis em água (açúcar, amido, aminoácidos e ácidos orgânicos) bem como por hemicelulose, celulose, lenhina, lenhino-celulose e proteínas.

Em 2013, foram produzidos 15 162 280 kg, isto é, aproximadamente, 15 000 t, de borras de cereais com ou sem café, cujo destino final foi a valorização energética (Nestlé Portugal, 2015).

## Capítulo 4 – Descrição da exploração suinícola

### 4.1. Localização e dimensão

A exploração suinícola onde foi recolhido o chorume de porco localiza-se em Salvaterra de Magos (38°97'65"N 8°68'13"W), mais concretamente em Várzea Fresca. Apresenta uma área total de 212,72 ha, sendo 4,25 ha ocupados por habitação, armazém e infraestruturas de tratamento aos animais (BATFARM Project, 2011). Na Figura 4.1 está representada uma fotografia aérea da exploração.



**Figura 4.1. Fotografia aérea da exploração suinícola, localizada em Salvaterra de Magos (adaptado de Google Maps, 2016)**

Opera em ciclo fechado (isto é, coexiste a produção de leitões, a recria e a engorda) e está sob o Regime de Emissões Industriais (REI), estabelecido pelo Decreto-Lei n.º 127/2013, de 30 de Agosto.

Contém 6120 efetivos animais: 500 porcas reprodutoras, 1620 leitões desmamados e 4000 porcos de engorda (BATFARM Project, 2011).

#### **4.2. Descrição das infraestruturas**

Os animais encontram-se instalados em 4 pavilhões (BATFARM Project, 2011):

- Pavilhão de cobrição e gestação;
- Pavilhão de maternidade;
- Pavilhão de recria;
- Pavilhão de crescimento/acabamento (engorda).

O pavilhão de cobrição e gestação, ilustrado na Figura 4.2, apresenta uma área de 13,90 metros x 70,35 metros (m), tendo 148 lugares de cobrição e espaço para abrigar 240 porcas em gestação. Tem ventilação natural e o pavimento é parcialmente ripado.



**Figura 4.2. Pavilhão de cobrição e gestação (adaptado de BATFARM Project, 2011)**

O pavilhão de maternidade é composto por 6 salas, apresentando uma área de 9,80 m x 13,80 m, e tem capacidade para 20 porcas. O pavimento é em betão, parcialmente ripado, com uma fossa de pouca profundidade, por baixo, para recolher o chorume, que é continuamente esvaziada para um canal central, que liga as salas ao tanque de recolha. Na Figura 4.3 encontra-se uma porca com as suas crias no pavilhão de maternidade.



**Figura 4.3. Porca e respetivas crias no pavilhão de maternidade (adaptado de BATFARM Project, 2011)**

O pavilhão de recria acolhe cerca de 1620 leitões desmamados, alojados em 6 salas, com uma área de 4,85 m x 13,85 m e com capacidade para 270 animais em cada uma. As salas têm ventilação forçada e ventilação natural controlada automaticamente e o pavimento é totalmente ripado. Os animais permanecem neste pavilhão, representado na Figura 4.4, durante, aproximadamente, 6 semanas, sendo transferidos para o pavilhão de crescimento-acabamento (engorda) quando atingem, em média, 23 kg e 10 semanas de idade.



**Figura 4.4. Leitões no pavilhão de recria (adaptado de BATFARM Project, 2011)**



O pavilhão de crescimento/acabamento (engorda), ilustrado na Figura 4.5, apresenta 11 salas com uma área de 13,70 m x 14,50 m e com capacidade para 272 animais, uma sala maior com uma área de 31 m x 8 m e com capacidade para 324 animais e uma mais pequena com uma área de 13,90 m x 4,80 m e com capacidade para 80 animais. Todas as salas têm pavimentos totalmente ripados, sendo que a sala com capacidade para 324 animais apresenta ventilação natural e as outras salas ventilação forçada. Na fase de crescimento (10<sup>a</sup> à 16<sup>a</sup> semana), os porcos são alimentados à base de uma dieta comercial convencional de 18,2% de proteína bruta e de 16,5 % na fase de acabamento (16<sup>a</sup> semana até ao seu abate).



**Figura 4.5. Porcos no pavilhão de crescimento/acabamento (engorda) (adaptado de BATFARM Project, 2011)**

O chorume produzido em cada sala é transferido para o tanque de armazenamento (representado na Figura 4.6), que apresenta um diâmetro de 2,6 m e uma área de 5,32 m<sup>2</sup>.



**Figura 4.6. Tanque de armazenamento do chorume produzido (adaptado de BATFARM Project, 2011)**



O tanque de armazenamento é provido de um agitador e uma bomba submersa com uma capacidade de bombagem até 7,2 m<sup>3</sup>/h de chorume para um separador sólido-líquido (tambor rotativo), demonstrado na Figura 4.7.



**Figura 4.7. Separador sólido-líquido (tambor rotativo)**  
(adaptado de BATFARM Project, 2011)

Esta separação conduz a uma fração sólida e a uma líquida. A primeira é armazenada num pavimento de betão impermeável ao ar livre e a segunda é armazenada num conjunto de 4 lagoas (BATFARM Project, 2011).

## Capítulo 5 - Materiais e métodos

### 5.1. Recolha e caracterização das amostras

As amostras de CP foram recolhidas em garrações de plástico de 5 litros e armazenadas no frigorífico a 4° C.

As amostras de borras de cereais e café foram colocadas em recipientes de plástico de 5 kg, tendo sido transportadas e entregues no Laboratório onde foi desenvolvido o estudo.

Na Tabela 5.1 encontra-se a frequência da recolha/receção das duas amostras.

**Tabela 5.1. Frequência da recolha do chorume de porco e da receção das borras de cereais e café**

| Data da recolha/receção das amostras | Chorume de porco | Borras de cereais e café |
|--------------------------------------|------------------|--------------------------|
| 11-07-2015                           |                  |                          |
| 20-08-2015                           |                  |                          |
| 21-09-2015                           |                  |                          |
| 21-10-2015                           |                  |                          |
| 26-10-2015                           |                  |                          |
| 14-01-2016                           |                  |                          |
| 19-01-2016                           |                  |                          |
| 10-02-2016                           |                  |                          |
| 24-03-2016                           |                  |                          |

Para caraterizar as amostras, foram executadas diversas análises laboratoriais, cujos parâmetros foram os seguintes: pH, condutividade elétrica (CE), sólidos totais (ST), sólidos voláteis totais (SVT), sólidos suspensos totais (SST), carência química de oxigénio bruto (CQO<sub>B</sub>), carência química de oxigénio solúvel (CQO<sub>S</sub>), azoto kjeldahl (N<sub>KJ</sub>), azoto amoniacal (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) e fósforo total (P<sub>T</sub>).

O procedimento de todas as análises laboratoriais efetuadas foi baseado em *Standard Methods for the examination of water and wastewater* (2012) da American Public Health Association (APHA).

## 5.2. Ensaios experimentais

### 5.2.1. Pré-tratamento

As borras de cereais e café foram filtradas utilizando uma bomba de vácuo (Büchi Vac V-500: 230 VAC; 50 Hz; 240 W), conforme a Figura 5.1, obtendo-se o licor de borra (LB) a ser utilizado como cosubstrato para a preparação da mistura de alimentação do reator da Unidade Laboratorial da Digestão Anaeróbia (ULDA), onde se desenvolveram os ensaios experimentais.



**Figura 5.1. Filtração da amostra de borras de cereais e café (1), com recurso a uma bomba de vácuo (2), para obtenção do Licor de Borra (3) a ser utilizado na mistura de alimentação**

O chorume, antes de ser utilizado (conforme é ilustrado na Figura 5.2), foi crivado, através de um crivo, com uma malha de 2 mm, de modo a que fosse removido o material grosseiro (pelos, unhas, etc.) (apresentado na Figura 5.3), para evitar o entupimento das tubagens e permitir o bom funcionamento da bomba de alimentação do reator anaeróbio.



**Figura 5.2. Amostra de CP antes de ser crivada**



**Figura 5.3. Crivo com malha de 2 mm e amostra de CP sem material grosseiro**

### **5.2.2. Misturas de alimentação**

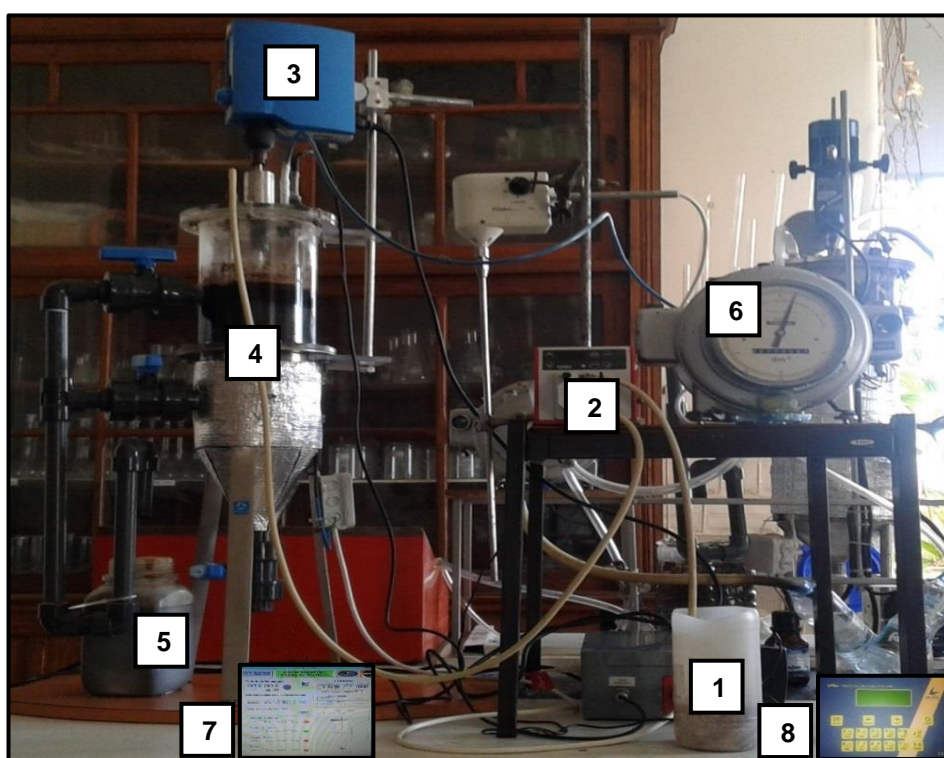
As misturas de alimentação do reator anaeróbio foram preparadas com diferentes proporções (v:v) de CP e LB em cada ensaio.

- i. 100:0 (CP:LB) (cenário de referência – ensaio 0);
- ii. 90:10 (CP:LB) (ensaio 1);
- iii. 80:20 (CP:LB) (ensaio 2);
- iv. 70:30 (CP:LB) (ensaio 3).

### 5.2.3. Unidade Laboratorial de Digestão Anaeróbia

A Unidade Laboratorial de Digestão Anaeróbia (ULDA) onde foram realizados os ensaios experimentais consiste num reator contínuo de mistura completa (CSTR), em aço inoxidável, em regime de mesofilia ( $36,9\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,05$ ), cujo aquecimento foi realizado através de uma manta térmica e controlado com termóstato. O volume total e útil do CSTR é de 6,86 L e 4,89 L, respetivamente. O volume útil é mantido constante através de pressão hidrostática, isto é, o volume de alimentação é igual ao volume de digerido que se recolhe. O restante volume, aproximadamente 2 L, destina-se ao armazenamento do biogás produzido diariamente.

Na Figura 5.4 encontra-se o esquema da ULDA, com os diversos componentes que a constituem.



**Figura 5.4. Componentes da ULDA: (1) reservatório da mistura de alimentação; (2) bomba de sucção; (3) agitador mecânico; (4) CSTR; (5) reservatório de recolha do digerido; (6) contador volúmico do biogás produzido; (7) painel de controlo; (8) analisador de biogás**



A ULDA é, ainda, composta por um *software* computacional, ilustrado na Figura 5.5, que permite controlar automaticamente todo o processo e manter a temperatura constante do CSTR.



Figura 5.5. Sistema de controlo do CSTR

#### 5.2.4. Métodos analíticos

Todas as misturas de alimentação foram sujeitas às análises laboratoriais referidas anteriormente, nomeadamente em 5.2.

Para além dessas caracterizações, foi efetuada, também, a determinação da razão carbono/azoto (razão C/N), através dos seguintes cálculos auxiliares:

$$COT = \frac{SVT}{1,724} \quad C/N = \frac{COT}{N_{K_t}}$$

### 5.2.5. Cronograma e caracterização dos ciclos experimentais

Na Tabela 5.2 encontra-se o cronograma dos ciclos experimentais desenvolvidos.

**Tabela 5.2. Cronograma dos ciclos experimentais**

| Ensaio / Períodos | 2015    |  |  |             |  |  |             |  |  | 2015/2016 |
|-------------------|---------|--|--|-------------|--|--|-------------|--|--|-----------|
|                   | Jul/Ago |  |  | Ago/Set/Out |  |  | Out/Nov/Dez |  |  | Dez/Jan   |
| <b>Ensaio 0</b>   |         |  |  |             |  |  |             |  |  |           |
| <b>Ensaio 1</b>   |         |  |  |             |  |  |             |  |  |           |
| <b>Ensaio 2</b>   |         |  |  |             |  |  |             |  |  |           |
| <b>Ensaio 3</b>   |         |  |  |             |  |  |             |  |  |           |

A alimentação do CSTR foi efetuada uma vez por dia e sempre à mesma hora, de segunda a sexta-feira, com um volume de 300 mL e durante 3 tempos de retenção hidráulico (TRH) de 16 dias, em condições de estado estacionário, para cada um dos quatro ensaios considerados (total de 12 TRH, que correspondem a 192 dias).

O CSTR antes do início de todo o ciclo experimental estava a funcionar com um monosubstrato de CP, com um TRH de 16 dias, uma temperatura média de 36,8 °C e uma carga média de alimentação de  $0,78 \pm 0,1$  g SVT L reator<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup>.

Numa primeira fase, o CSTR foi apenas alimentado com 300 mL de CP (ensaio 100:0, v:v), entre Julho e Agosto de 2015.

O processo de co-DA foi iniciado com o ensaio 90:10, isto é, o CSTR foi alimentado, primeiramente, com 270 mL de CP e 30 mL de LB, entre Agosto e Outubro de 2015.

Posteriormente, iniciou-se o ensaio 80:20 (240 mL de CP e 60 mL de LB), que decorreu entre Outubro e Dezembro de 2015.

A última fase do processo de co-DA teve início em Dezembro de 2015 e realizou-se com o ensaio 70:30 (210 mL de CP e 90 mL de LB), terminando em Janeiro de 2016.

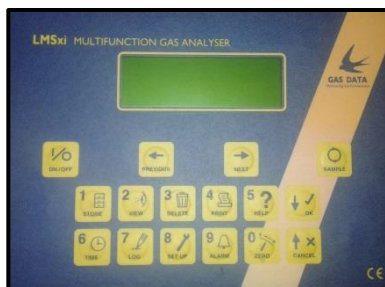
### 5.2.6. Parâmetros operacionais e eficiências de remoção

Foram determinados para todos os ensaios experimentais os seguintes parâmetros: taxa de carga orgânica (OLR), taxa de produção de gás (GPR), produção específica de gás (SGP) e qualidade do biogás.

A produção de biogás foi calculada diariamente através da leitura ( $\text{dm}^3$ ) do contador existente na ULDA (Figura 5.6), que foi efetuada sempre à mesma hora.



**Figura 5.6. Contador de biogás da ULDA**



**Figura 5.7. Analisador de gás**


A qualidade do biogás foi medida semanalmente com recurso a um analisador de gás, apresentado na Figura 5.7, sendo quantificados os seguintes gases:  $\text{CH}_4$  (%),  $\text{CO}_2$  (%),  $\text{N}_2$  (%) e  $\text{H}_2\text{S}$  (ppm).

De modo a avaliar a estabilidade e o desempenho do CSTR, foi determinada a energia específica de conversão da carga orgânica de alimentação (SELR) e as eficiências de remoção do processo em termos de  $\text{CQO}_B$ ,  $\text{CQO}_S$  e SVT.

### 5.2.7. Análise estatística

Os resultados obtidos durante os ciclos experimentais foram apresentados, em tabelas, mediante valores médios e respetivos desvios padrões e reproduzidos graficamente, de modo a facilitar a sua análise.



As representações gráficas bem como os testes aos dados estatísticos foram obtidos com recurso ao *software* , que permite a manipulação e análise de dados, o cálculo numérico bem como a produção de gráficos.

## Capítulo 6 – Resultados e discussão

### 6.1. Caracterização dos substratos utilizados no processo de codigestão anaeróbia

Através das análises laboratoriais executadas, obteve-se a caracterização dos substratos utilizados nos diferentes ensaios de codigestão anaeróbia (co-DA), conforme é apresentado na Tabela 6.1.

**Tabela 6.1. Caracterização dos substratos utilizados nos diferentes ensaios**

| Parâmetros / Substratos                          | Chorume de porco (CP) |              |              |              | Licor de borra (LB) |              |               |
|--|-----------------------|--------------|--------------|--------------|---------------------|--------------|---------------|
|  | Ensaio 0              | Ensaio 1     | Ensaio 2     | Ensaio 3     | Ensaio 1            | Ensaio 2     | Ensaio 3      |
| <b>CQO<sub>Bruto</sub> (g O<sub>2</sub>/L)</b>   | 18,36 ± 5,83          | 17,95 ± 1,73 | 15,14 ± 7,09 | 15,82 ± 0,16 | 39,29 ± 0,73        | 33,17 ± 1,07 | 137,20 ± 0,00 |
| <b>CQO<sub>solúvel</sub> (g O<sub>2</sub>/L)</b> | 7,76 ± 1,92           | 8,37 ± 1,89  | 3,59 ± 1,92  | 7,39 ± 1,58  | 14,70 ± 0,27        | 32,18 ± 1,50 | 63,51 ± 0,36  |
| <b>pH</b>  | 7,28 ± 0,13           | 7,30 ± 0,26  | 7,33 ± 0,19  | 7,05 ± 0,30  | 3,47 ± 0,42         | 3,56 ± 0,10  | 3,45 ± 0,14   |
| <b>CE (mS/cm)</b>                                | 12,00 ± 1,44          | 9,08 ± 2,00  | 9,28 ± 0,23  | 12,86 ± 0,98 | 1,47 ± 0,14         | 1,66 ± 0,10  | 2,36 ± 0,19   |
| <b>ST g/L</b>                                    | 19,12 ± 2,60          | 16,80 ± 0,35 | 15,64 ± 4,10 | 11,12 ± 0,37 | 24,12 ± 0,99        | 43,83 ± 4,15 | 90,16 ± 9,03  |
| <b>SVT (g/L)</b>                                 | 12,78 ± 1,66          | 11,97 ± 0,20 | 10,27 ± 3,42 | 6,89 ± 0,46  | 22,47 ± 1,04        | 41,84 ± 3,73 | 87,20 ± 9,17  |
| <b>SFT (g/L)</b>                                 | 6,34 ± 0,95           | 4,83 ± 0,15  | 5,37 ± 0,68  | 4,23 ± 0,10  | 1,65 ± 0,15         | 1,99 ± 0,62  | 2,96 ± 0,14   |
| <b>N<sub>kjeldahl</sub> (g/L)</b>                | 1,40 ± 0,01           | 0,73 ± 0,66  | 2,43 ± 0,53  | 1,34 ± 0,09  | 0,48 ± 0,48         | 0,75 ± 0,03  | 1,92 ± 0,13   |
| <b>N - NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (g/L)</b>      | 0,85 ± 0,07           | 0,47 ± 0,42  | 0,72 ± 0,16  | 1,03 ± 0,12  | 0,03 ± 0,00         | 0,05 ± 0,00  | 0,16 ± 0,02   |
| <b>N<sub>org</sub> (g/L)</b>                     | 0,54 ± 0,07           | 0,26 ± 0,24  | 1,71 ± 0,37  | 0,30 ± 0,03  | 0,45 ± 0,02         | 0,70 ± 0,03  | 1,77 ± 0,11   |
| <b>P<sub>T</sub> (g/L)</b>                       | 0,76 ± 0,21           | 0,55 ± 0,07  | 0,30 ± 0,01  | 0,44 ± 0,04  | 0,18 ± 0,01         | 0,37 ± 0,01  | 0,47 ± 0,01   |
| <b>SVT/ST</b>                                    | 0,67 ± 0,01           | 0,71 ± 0,00  | 0,64 ± 0,05  | 0,62 ± 0,02  | 0,93 ± 0,01         | 0,96 ± 0,01  | 0,97 ± 0,00   |
| <b>CQO/SVT</b>                                   | 1,47 ± 0,50           | 1,47 ± 0,14  | 1,45 ± 0,10  | 2,26 ± 0,13  | 1,71 ± 0,04         | 0,84 ± 0,01  | 1,23 ± 0,17   |
| <b>C/N</b>                                       | 5 ± 0,72              | 5 ± 0,24     | 3 ± 1,60     | 3 ± 0,41     | 28 ± 0,00           | 31 ± 0,01    | 26 ± 1,04     |
| <b>Nº de amostras (n)</b>                        | <b>3</b>              | <b>4</b>     | <b>3</b>     | <b>4</b>     | <b>3</b>            | <b>3</b>     | <b>4</b>      |

Analisando a Tabela 6.1, verifica-se que existe uma grande variabilidade dos parâmetros determinados para os dois substratos utilizados nos ensaios de codigestão anaeróbia (ensaio 1 a 3), que são resultado dos processos executados, ao longo do tempo, quer na exploração suinícola quer na Fábrica de Avanca.

Relativamente às carências químicas de oxigénio bruto (CQO<sub>B</sub>) e solúvel (CQO<sub>S</sub>), os valores para o chorume de porco (CP) são inferiores aos do licor de borra (LB). Existe uma grande variabilidade neste parâmetro para o LB, nomeadamente ao nível do ensaio 3, cujo valor é, aproximadamente, 3,5 a 4 vezes maior que para os ensaios 1 e 2.

O pH e a condutividade elétrica (CE) do CP são muito superiores aos do LB; para o primeiro, o pH encontra-se perto da neutralidade, enquanto que para o segundo substrato é ácido.

No que concerne aos sólidos totais (ST) e sólidos voláteis totais (SVT), a diferença entre os substratos também é bastante significativa, evidenciando a baixa quantidade de matéria orgânica do CP face ao elevado teor do LB (razão SVT/ST próxima da unidade).

Observando os valores do azoto kjeldahl ( $N_{Kt}$ ) e do azoto amoniacal ( $N-NH_4^+$ ) bem como da razão carbono/azoto (razão C/N), comprova-se o referido anteriormente: o CP apresenta concentrações mais elevadas de azoto que o LB; e este último é rico em carbono, como atesta a elevada razão C/N nos três ensaios.

Os valores de fósforo total ( $P_T$ ) não diferem muito entre os substratos.

## 6.2. Caracterização da taxa de carga orgânica

Na tabela 6.2 apresenta-se a taxa de carga orgânica (OLR), expressa em  $CQO_B$  e SVT, para o ensaio de referência e para os três ensaios de codigestão anaeróbia.

**Tabela 6.2. Taxa de carga orgânica para ensaio de referência e para ensaios de codigestão anaeróbia**

| Parâmetros                                     | Ensaio de Referência | Ensaaios de Codigestão anaeróbia |                 |                 |
|--|----------------------|----------------------------------|-----------------|-----------------|
|  | Ensaio 100:0         | Ensaio 90:10                     | Ensaio 80:20    | Ensaio 70:30    |
| $OLR_{CQO} (g_{CQO} L_{reator}^{-1} dia^{-1})$ | $1,13 \pm 0,36$      | $0,86 \pm 0,36$                  | $1,44 \pm 0,12$ | $3,00 \pm 0,11$ |
| $OLR_{SVT} (g_{SVT} L_{reator}^{-1} dia^{-1})$ | $0,78 \pm 0,10$      | $0,66 \pm 0,39$                  | $0,99 \pm 0,19$ | $2,00 \pm 0,11$ |

Verifica-se pela análise da Tabela 6.2 que ocorreu um decréscimo da taxa de carga orgânica (OLR), expressa quer em  $CQO_B$  quer em SVT, do cenário de referência para o primeiro ensaio de codigestão anaeróbia e um acréscimo deste para os seguintes. O decréscimo consistiu na adaptação do consórcio bacteriano ao novo co-substrato (LB). Assim que se verificou a adaptação, optou-se por aumentar a OLR para verificar se a resposta do consórcio era ou não positiva.

A maior OLR, quer expressa em  $CQO_B$  quer em SVT, foi obtida no ensaio 70:30 (3 g  $L_{reator}^{-1} dia^{-1}$  e 2 g  $L_{reator}^{-1} dia^{-1}$ , respetivamente).

## 6.3. Ensaio de referência e ensaios de codigestão anaeróbia

Na Tabela 6.3 encontra-se a caracterização do ensaio de referência (ensaio 100:0) e das misturas de alimentação empregues nos ensaios de co-DA, ao nível das entradas e saídas do processo.

**Tabela 6.3. Caracterização do ensaio de referência e das misturas de alimentação empregues nos ensaios de co-Da, ao nível das entradas e saídas do processo**

| Parâmetros / Ensaios                         | Ensaio 100:0 |              | Ensaio 90:10 |             | Ensaio 80:20 |              | Ensaio 70:30 |              |
|--|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|  | Alimentação  | Digerido     | Alimentação  | Digerido    | Alimentação  | Digerido     | Alimentação  | Digerido     |
| CQO <sub>Bruto</sub> (g O <sub>2</sub> /L)   | 18,36 ± 5,83 | 8,17 ± 0,85  | 13,95 ± 5,94 | 8,41 ± 1,15 | 23,49 ± 1,99 | 12,50 ± 1,23 | 48,86 ± 1,83 | 19,72 ± 0,37 |
| CQO <sub>solúvel</sub> (g O <sub>2</sub> /L) | 7,76 ± 1,92  | 3,31 ± 0,34  | 7,06 ± 3,54  | 5,72 ± 0,79 | 7,72 ± 1,41  | 2,40 ± 0,84  | 26,27 ± 1,87 | 4,24 ± 1,53  |
| pH   | 7,28 ± 0,13  | 7,38 ± 0,03  | 7,00 ± 0,30  | 7,53 ± 0,26 | 6,94 ± 0,13  | 7,36 ± 0,08  | 6,14 ± 0,14  | 6,97 ± 0,08  |
| CE (mS/cm)                                   | 12,00 ± 1,44 | 13,50 ± 0,94 | 7,73 ± 1,60  | 9,41 ± 1,14 | 8,82 ± 0,68  | 8,48 ± 0,35  | 9,28 ± 0,70  | 8,73 ± 0,20  |
| ST (g/L)                                     | 19,12 ± 2,60 | 8,47 ± 0,66  | 14,33 ± 7,55 | 7,12 ± 1,74 | 20,58 ± 4,28 | 12,36 ± 0,95 | 36,13 ± 1,78 | 16,45 ± 1,28 |
| SVT (g/L)                                    | 12,78 ± 1,66 | 5,36 ± 0,57  | 10,70 ± 6,29 | 4,52 ± 1,10 | 16,11 ± 3,07 | 8,37 ± 0,53  | 32,56 ± 1,79 | 12,80 ± 1,19 |
| SFT (g/L)                                    | 6,34 ± 0,95  | 3,11 ± 0,09  | 3,63 ± 1,50  | 2,60 ± 0,64 | 4,47 ± 1,26  | 3,99 ± 0,42  | 3,57 ± 0,21  | 3,65 ± 0,44  |
| N <sub>kjeldahl</sub> (g/L)                  | 1,40 ± 0,01  | 1,29 ± 0,07  | 0,86 ± 0,03  | 0,60 ± 0,32 | 1,03 ± 0,20  | 0,72 ± 0,05  | 1,48 ± 0,03  | 1,06 ± 0,40  |
| N - NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (g/L)       | 0,85 ± 0,07  | 0,95 ± 0,03  | 0,57 ± 0,11  | 0,28 ± 0,24 | 0,46 ± 0,02  | 0,29 ± 0,07  | 0,76 ± 0,08  | 0,60 ± 0,22  |
| N <sub>org</sub> (g/L)                       | 0,54 ± 0,07  | 0,34 ± 0,04  | 0,29 ± 0,08  | 0,32 ± 0,08 | 0,57 ± 0,18  | 0,43 ± 0,02  | 0,73 ± 0,05  | 0,47 ± 0,18  |
| P <sub>T</sub> (g/L)                         | 0,76 ± 0,21  | 0,59 ± 0,03  | 0,51 ± 0,02  | 0,32 ± 0,11 | 0,59 ± 0,01  | 0,45 ± 0,08  | 0,38 ± 0,10  | 0,35 ± 0,04  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g/L)          | 1,75 ± 0,47  | 1,34 ± 0,06  | 1,18 ± 0,04  | 0,74 ± 0,25 | 1,35 ± 0,03  | 1,04 ± 0,19  | 0,88 ± 0,23  | 0,81 ± 0,10  |
| SVT/ST                                       | 0,67 ± 0,01  | 0,63 ± 0,02  | 0,72 ± 0,07  | 0,63 ± 0,01 | 0,79 ± 0,02  | 0,68 ± 0,01  | 0,90 ± 0,01  | 0,78 ± 0,03  |
| CQO/SVT                                      | 1,47 ± 0,50  | 1,56 ± 0,32  | 1,09 ± 0,13  | 2,19 ± 0,18 | 1,33 ± 0,05  | 1,44 ± 0,17  | 1,50 ± 0,07  | 1,72 ± 0,01  |
| C/N  | 5 ± 0,72     | 2 ± 0,14     | 9 ± 5,14     | 7 ± 3,12    | 10 ± 3,11    | 7 ± 0,66     | 12 ± 0,81    | 8 ± 3,53     |
| Nº de amostras (n)                           | 3            | 2            | 5            | 3           | 4            | 3            | 4            | 4            |

Ao nível do CQO<sub>B</sub> e CQO<sub>S</sub> observou-se um decréscimo do ensaio 100:0 para o ensaio 90:10 e um acréscimo deste para o ensaio 80:20, sendo que no ensaio 70:30 se registaram valores acima do dobro, o que é explicado pela maior percentagem de LB (30%), substrato que, como se verificou anteriormente, apresenta um valor de CQO<sub>B</sub> e CQO<sub>S</sub> elevado.

O pH e a CE diminuíram do ensaio de referência (100:0) para os ensaios de co-DA, o que indica que se se continuasse a aumentar a quantidade de LB, o pH teria tendência a ser ácido, já que esse substrato apresenta um pH baixo, conforme se analisou *a priori*.

Quanto aos ST e SVT bem como ao N<sub>Kjeldahl</sub>, a tendência ao longo dos ensaios foi semelhante às duas carências químicas de oxigénio. A razão SVT/ST teve uma tendência de crescimento, apresentando um valor máximo no ensaio 70:30 (0,90).

Relativamente ao N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, ocorreu um decréscimo do ensaio 100:0 para o ensaio 90:10 e deste para o ensaio 80:20. No ensaio 70:30 verificou-se um aumento deste parâmetro, ainda que menor ao comprovado no ensaio de referência.

A análise aos valores de  $P_T$  mostra o seguinte: uma diminuição do ensaio 100:0 para o ensaio 90:10; um pequeno aumento do primeiro ensaio de co-DA para o segundo; e novamente uma diminuição no ensaio 3.

No que concerne à razão C/N, verifica-se que é em todos os ensaios de co-DA superior à do ensaio de referência e aumenta à medida que diminuiu a quantidade de CP e aumentou a quantidade de LB, evidenciando o supramencionado acerca do elevado teor de azoto do CP e elevado teor de carbono do LB.

#### **6.4. Monitorização diária do pH da alimentação e do digerido**

A evolução do pH medido ao nível da alimentação e do digerido encontra-se na Figura 6.1.

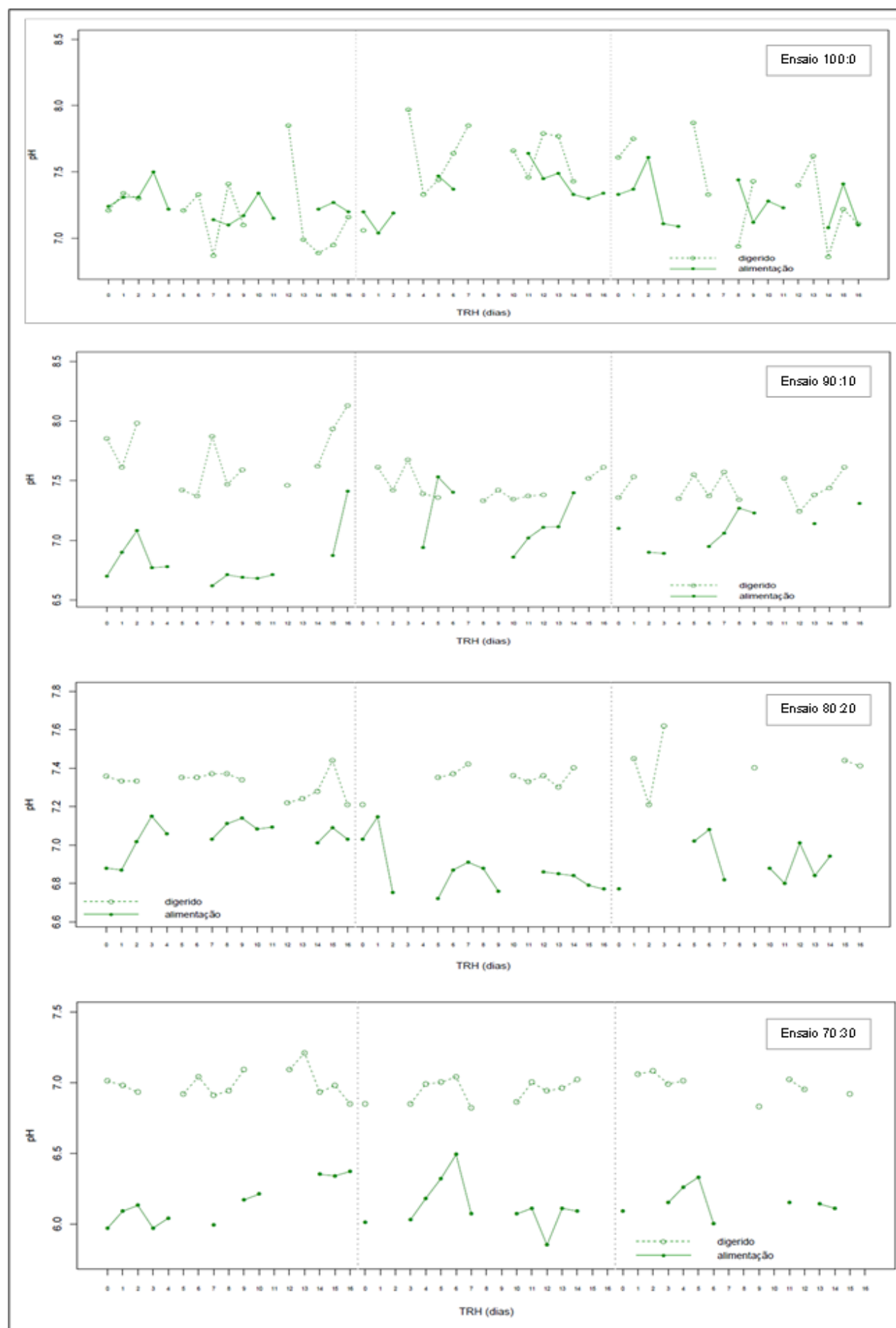
No ensaio de referência registou-se um pH médio de 7,28 para a alimentação e 7,38 para o digerido. O valor mínimo e máximo para a alimentação foi, respetivamente, 6,86 e 7,04. Para o digerido registou-se um valor mínimo de 7,64 e um valor máximo de 7,97.

Para o ensaio 90:10 registou-se, na alimentação, um pH médio mais baixo do que para o ensaio de referência (7,00), tendo variado entre 6,62 e 7,53. Quanto ao digerido, o pH médio foi superior (7,53), sendo que se registou um valor mínimo de 7,33 e um valor máximo de 8,13.

Para os restantes ensaios (80:20 e 70:30) verificou-se que ocorreu um decréscimo do valor máximo e mínimo tanto para a alimentação como para o digerido, sendo que foi no ensaio 70:30 que se registaram os valores mais baixos de todos os ensaios.

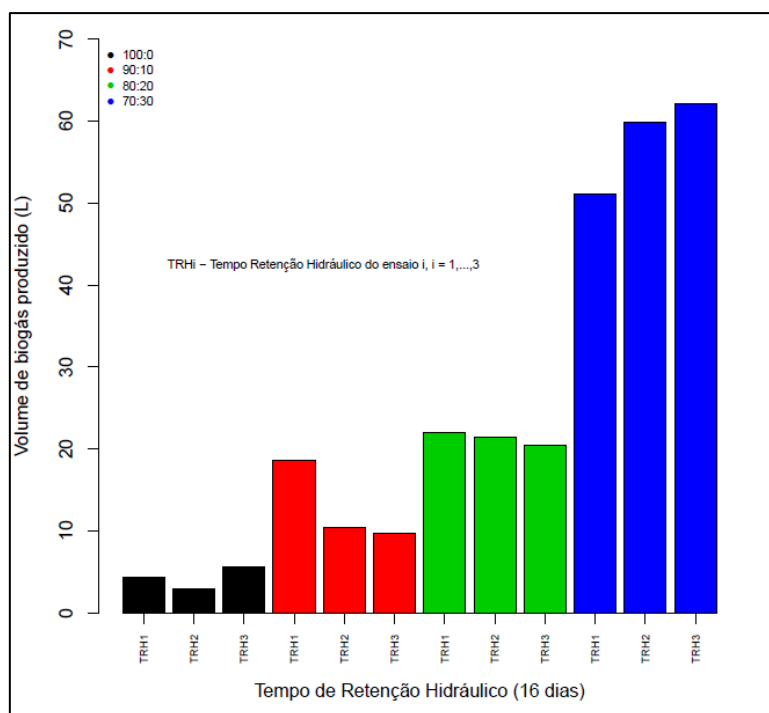
Quanto ao ensaio 80:20, o pH da alimentação variou entre 6,72 e 7,15, sendo o valor médio de 6,94. Quanto ao digerido, o pH médio registado foi 7,35, resultado do valor mínimo (7,21) e máximo (7,62).

Relativamente ao último ensaio, o pH médio da alimentação e do digerido foi, respetivamente, 6,14 e 6,97. O pH da alimentação variou entre 5,85 e 6,49 e o do digerido entre 6,82 e 7,21.



## 6.5. Rendimento do processo e eficiências de remoção

O volume de biogás produzido, em litros, por TRH para cada ensaio encontra-se ilustrado na Figura 6.2.



**Figura 6.2. Volume de biogás produzido por TRH para cada ensaio**

Pela análise da Figura 6.2, verifica-se que a maior produção de biogás ocorreu no ensaio 70:30, nomeadamente no 3º TRH, cujo valor obtido foi, aproximadamente, 62 L (cerca de 4 L dia<sup>-1</sup>). Por outro lado, foi no ensaio de referência (100:0) que se registaram menores volumes de biogás, com uma produção média de 4,3 L, ou seja, cerca de 0,27 L dia<sup>-1</sup>.

Na Figura 6.3 encontra-se o volume de biogás produzido para os 3 TRH de cada ensaio. Os pontos a vermelho representam os fins de semana, nos quais não ocorreu a alimentação do reator contínuo de mistura completa (CSTR).

No ensaio 100:0 verificou-se uma tendência para o aumento do volume de biogás de segunda para terça-feira, um decréscimo de terça para quarta-feira e novamente um acréscimo antes do fim de semana. A resposta do consórcio bacteriano ao *stress* causado durante o fim de semana (ausência de alimentação do CSTR) ocorre à terça-feira, dia em que se verifica um pico máximo de produção de biogás.

No ensaio 90:10 verifica-se um comportamento atípico, sem tendências evidentes, que se deve a anomalias ocorridas durante o ensaio experimental.

No ensaio 80:20 e 70:30, o volume de biogás produzido apresenta uma tendência crescente a partir do fim de semana.

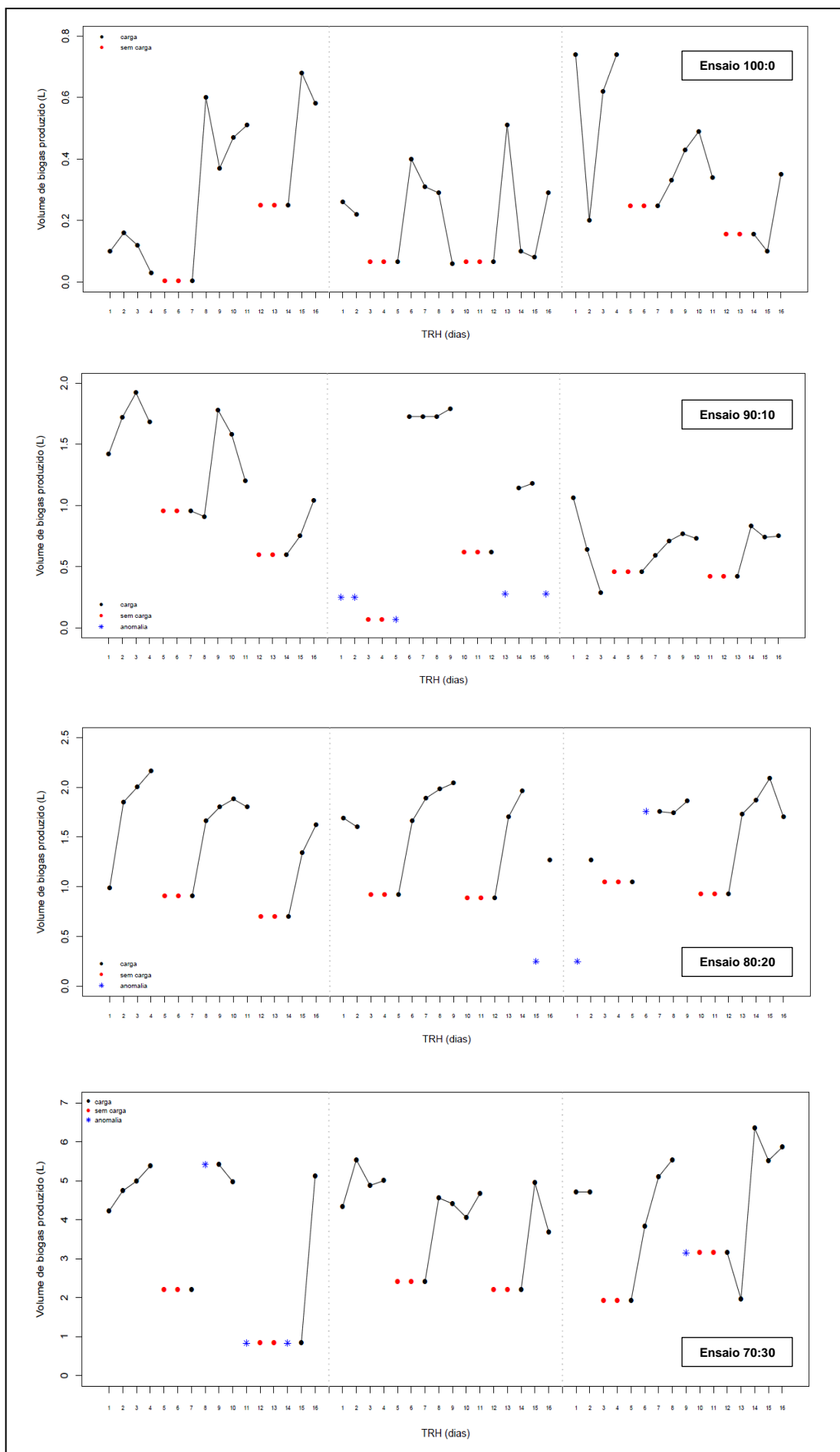


Figura 6.3. Volume de biogás produzido para os 3 TRH de cada ensaio



Os valores obtidos para os parâmetros de rendimento (taxa de produção de gás - GPR e produção específica de gás – SGP) para cada ensaio são apresentados nas Figuras 6.4 e 6.5, respectivamente.

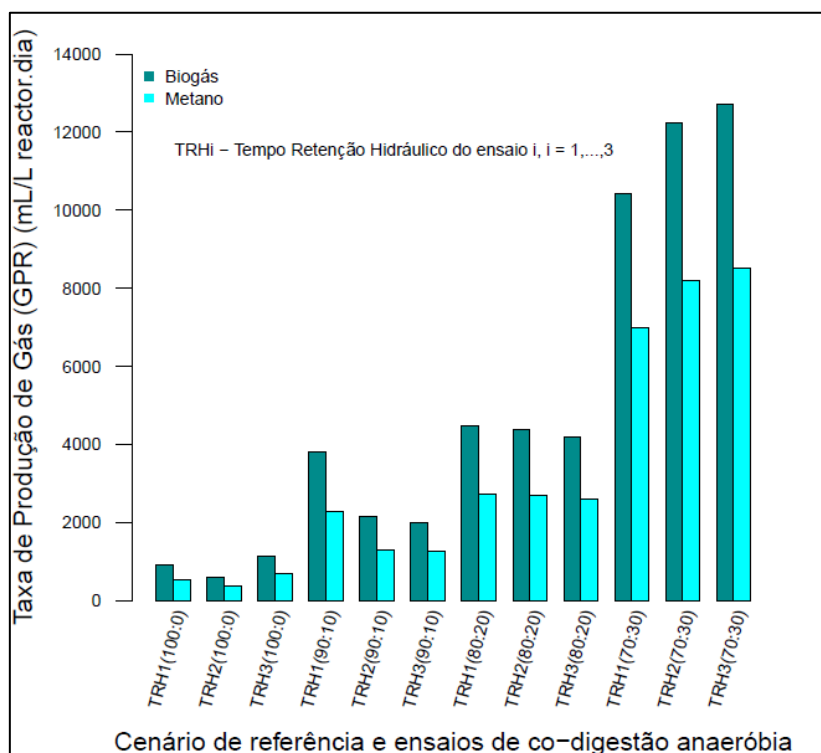


Figura 6.4. GPR para o ensaio de referência e para os três ensaios de codigestão anaeróbia

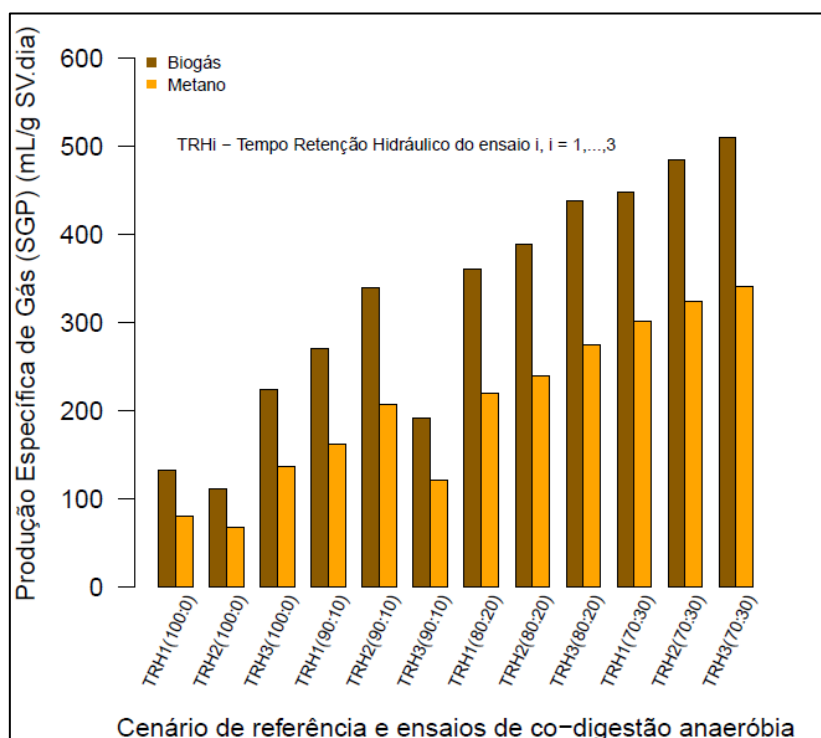


Figura 6.5. SGP para o ensaio de referência e para os três ensaios de codigestão anaeróbia

Relativamente ao parâmetro GPR, ilustrado na Figura 6.4, apurou-se que, para o cenário de referência o valor máximo, quer em volume de biogás quer em volume de metano, foi obtido no 3º tempo de retenção hidráulico (TRH) (1135 mL biogás L reator<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup> e 692 mL metano L reator<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup>), depois de ter ocorrido um decréscimo do 1º para o 2º TRH (menos 299 mL biogás e 181 mL metano).

Os ensaios 90:10 e 80:20 apresentaram um comportamento semelhante: ocorreu um decréscimo do 1º TRH até ao 3º TRH, sendo que foi mais evidente no ensaio 90:10 (menos 1679 mL biogás L reator<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup>).

Por fim, no ensaio 70:30 verificou-se um comportamento contrário aos anteriores, na medida em que se registou um aumento do GPR do 1º ao 3º TRH, tendo-se obtido o valor máximo de 12714 mL biogás L reator<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup> e 8518 mL metano L reator<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup>, o que equivale a uma taxa de produção diária de, aproximadamente 795 mL biogás e 532 mL metano.

A taxa de produção de gás expressa em biogás foi 13,5 vezes maior no ensaio 70:30 face ao ensaio de referência. Relativamente ao metano, o aumento foi de 14,9 vezes.

No que concerne ao parâmetro SGP, representado na Figura 6.5, o valor mínimo foi obtido no 2º TRH do ensaio de referência (111 mL biogás g SV<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup> e 67 mL metano g SV<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup>) e o valor máximo obteve-se no último TRH do ensaio 70:30 (509 mL biogás g SV<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup> e 341 mL metano g SV<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup>).

O ensaio 100:0 e o ensaio 90:10 tiveram comportamentos contrários: no primeiro ocorreu um decréscimo seguido de um acréscimo e no segundo verificou-se o inverso.

Nos ensaios 80:20 e 70:30 registaram-se tendências semelhantes: ocorreu um acréscimo do 1º para o 2º TRH e deste para o 3º TRH.

A produção específica de gás expressa em biogás foi 3,1 vezes maior no ensaio 70:30 face ao ensaio de referência. Relativamente ao metano, o aumento foi de 3,4 vezes.

As eficiências de remoção ( $E_R$ ) obtidas encontram-se na Tabela 6.4.

**Tabela 6.4. Eficiências de remoção obtidas para cada ensaio**

| <b>Eficiências de Remoção (%)</b> |              |              |              |              |
|-----------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <b>Parâmetros / Ensaios</b>       | <b>100:0</b> | <b>90:10</b> | <b>80:20</b> | <b>70:30</b> |
| <b>CQO<sub>B</sub></b>            | 55           | 40           | 47           | 60           |
| <b>CQO<sub>S</sub></b>            | 57           | 19           | 69           | 84           |
| <b>SVT</b>                        | 58           | 58           | 48           | 61           |

Verifica-se pela análise da Tabela 6.4 que foi no ensaio 70:30 que se obtiveram as maiores eficiências de remoção para CQO<sub>B</sub>, CQO<sub>S</sub> e SVT.

Para os parâmetros CQO<sub>B</sub> e CQO<sub>S</sub> verificou-se uma tendência crescente das eficiências de remoção à medida que se foi diminuindo o volume de CP e aumentando o volume de LB.

A energia específica de conversão da carga orgânica de alimentação (SELR) média obtida foi 0,31 dia<sup>-1</sup>. Como é inferior a 0,4 dia<sup>-1</sup>, considera-se que foi garantida a estabilidade do reator durante os ensaios experimentais.

## 6.6. Caracterização da análise estatística

No que concerne à análise estatística, foi efetuada uma Análise de Variância (ANOVA) com recurso ao comando *lm* do programa R, de modo a averiguar se existem diferenças significativas no valor médio dos parâmetros GPR e SGP para as diferentes misturas.

Primeiramente, verificou-se se existiam diferenças significativas ao nível do parâmetro GPR (variável resposta Y), entre o ensaio de referência (100:0) e os ensaios de codigestão anaeróbia (90:10, 80:20 e 70:30). Consideraram-se dois casos: a variável resposta expressa em (1) volume de biogás e expressa em (2) volume de metano. Para cada um dos casos, efetuou-se uma ANOVA a 1 fator (Mistura) com 4 níveis (100:0, 90:10, 80:20 e 70:30). O delineamento é equilibrado com 3 observações em cada nível do fator, correspondendo cada observação ao valor obtido em cada um dos 3 ensaios realizados para cada mistura.

Os resultados obtidos encontram-se nas Figura 6.6 e 6.7.

```
summary(lm(GPR_Vbiog~Mistura,data=gpr))
Call:
lm(formula = GPR_Vbiog ~ Mistura, data = gpr)

Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-1364.00 -337.42   29.83   307.25  1166.33

Coefficients:
            Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)    876.0      462.8   1.893  0.09502 .
Mistura70:30  10926.0     654.5  16.693 1.68e-07 ***
Mistura80:20   3475.3     654.5   5.310  0.00072 ***
Mistura90:10   1773.7     654.5   2.710  0.02666 *
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 801.6 on 8 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.9758,    Adjusted R-squared:  0.9668
F-statistic: 107.7 on 3 and 8 DF,  p-value: 8.311e-07
```

Figura 6.6. Resultado do comando *lm* para a variável resposta GPR, expressa em volume de biogás

```
summary(lm(GPR_CH4~Mistura,data=gpr))
Call:
lm(formula = GPR_CH4 ~ Mistura, data = gpr)

Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-914.00 -204.58   14.17   196.00   659.67

Coefficients:
            Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)    531.7      289.9   1.834  0.104020
Mistura70:30  7375.3     410.0  17.988 9.36e-08 ***
Mistura80:20  2150.3     410.0   5.245 0.000779 ***
Mistura90:10  1078.7     410.0   2.631 0.030138 *
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 502.2 on 8 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.9795,    Adjusted R-squared:  0.9718
F-statistic: 127.2 on 3 and 8 DF,  p-value: 4.341e-07
```

Figura 6.7. Resultado do comando *lm* para a variável resposta GPR, expressa em volume de metano

Para cada ANOVA, começou-se por observar o valor da estatística do teste F, que diz respeito à possível existência de efeitos do fator Mistura. Este valor aparece na última linha de cada uma das

figuras, sendo  $F\text{-statistic} = 107.7$  no caso do GPR expresso em volume de biogás e  $F\text{-statistic} = 127.2$  no caso do GPR expresso em volume de metano. Uma vez que se verifica que  $F\text{-statistic} = 107.7 > f_{0.05 (3,8)} \approx 4.07$  para o caso (1) e  $F\text{-statistic} = 127.2 > f_{0.05 (3,8)} \approx 4.07$  para o caso (2), rejeita-se a hipótese  $H_0$  para o nível de significância mais usual  $\alpha = 0.05$ , que diz que o fator não afeta a variável resposta, a favor da hipótese de que existem efeitos do fator Mistura.

Esta conclusão também resulta da análise do valor de prova ( $p\text{-value}$ ) associado à estatística de teste calculada para ambos os casos: (1)  $p\text{-value}=8.311e^{-07}$  e (2)  $p\text{-value}=4.341e^{-07}$  que, para qualquer nível de significância usual ( $\alpha = 0.01$ ;  $\alpha = 0.05$ ;  $\alpha = 0.1$ ) leva à rejeição da hipótese de que o fator Mistura não afeta a variável resposta GPR.

Analisar-se algumas colunas da secção *Coefficients* das Figuras 6.6 e 6.7.

Através da coluna *Estimate*, obtêm-se estimativas para as médias por nível do fator da variável resposta (mL/L reator.dia): 876; 11802 (10926 + 876); 4351.3 (3475.3+876); 2649.7 (1773.7+876) para Mistura 100:0 (linha *Intercept*), Mistura 70:30, Mistura 80:20 e Mistura 90:10, respetivamente.

A coluna *t value* fornece o valor da estatística do teste t para comparação de duas médias, uma correspondente à Mistura70:30, Mistura80:20 ou Mistura90:10 e a outra correspondente à mistura do cenário de referência, Mistura100:0. Os valores de  $p\text{-value}$  respetivos, na coluna *Pr(>|t|)*, mostram que, para o nível de significância  $\alpha = 0.05$ , todas as misturas diferem significativamente do cenário de referência. No entanto, quer no caso do GPR expresso em volume de biogás (1) quer no caso do GPR expresso em volume de metano (2), para o nível de significância  $\alpha = 0.01$ , a mistura 90:10 já não difere significativamente do cenário de referência. Os valores de prova ( $p\text{-value} = 0.02666$  (1) e  $p\text{-value}=0.030138$  (2)) são, em ambos os casos, superiores a  $\alpha = 0.01$ , o que suscita algumas dúvidas quanto à conclusão a tirar.

Pretende-se saber quais os pares de Mistura que têm efeitos diferentes sobre o GPR. Para tal, procedeu-se à construção de intervalos de confiança de *Tukey* para comparar as diferenças de médias da variável resposta nos diferentes níveis do fator, conforme ilustram as Figuras 6.8 e 6.9.

```
TukeyHSD(aov(GPR_Vbiog~Mistura,data=gpr))
Tukey multiple comparisons of means
 95% family-wise confidence level

Fit: aov(formula = GPR_Vbiog ~ Mistura, data = gpr)

$Mistura
      diff      lwr      upr    p adj
70:30-100:0 10926.000  8830.0344 13021.9656 0.0000008
80:20-100:0  3475.333  1379.3678  5571.2989 0.0031890
90:10-100:0  1773.667  -322.2989  3869.6322 0.1001740
80:20-70:30  -7450.667 -9546.6322 -5354.7011 0.0000150
90:10-70:30  -9152.333 -11248.2989 -7056.3678 0.0000032
90:10-80:20  -1701.667  -3797.6322   394.2989 0.1169112
```

Figura 6.8. Intervalos de confiança de *Tukey* para a variável GPR expressa em volume de biogás

```
TukeyHSD(aov(GPR_CH4~Mistura,data=gpr))
Tukey multiple comparisons of means
 95% family-wise confidence level

Fit: aov(formula = GPR_CH4 ~ Mistura, data = gpr)

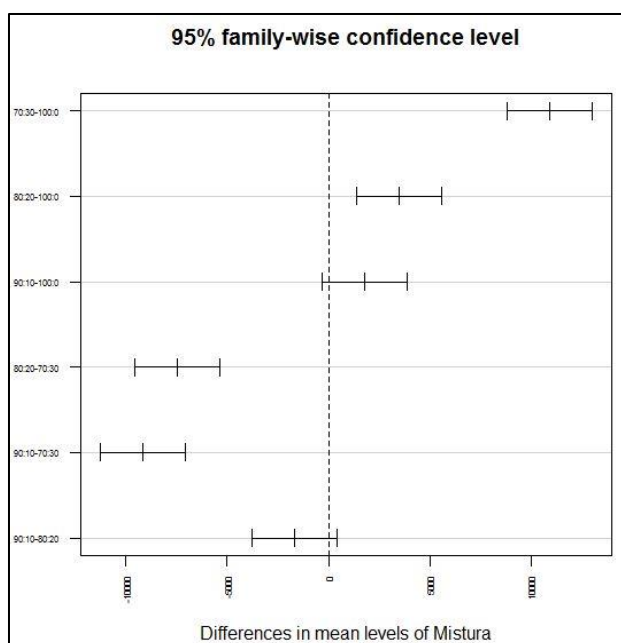
$Mistura
      diff      lwr      upr    p adj
70:30-100:0  7375.333  6062.3562  8688.3105 0.0000004
80:20-100:0  2150.333   837.3562  3463.3105 0.0034449
90:10-100:0  1078.667  -234.3105  2391.6438 0.1119466
80:20-70:30  -5225.000 -6537.9771 -3912.0229 0.0000064
90:10-70:30  -6296.667 -7609.6438 -4983.6895 0.0000016
90:10-80:20 -1071.667 -2384.6438   241.3105 0.1146594
```

Figura 6.9. Intervalos de confiança de *Tukey* para a variável GPR expressa em volume de metano

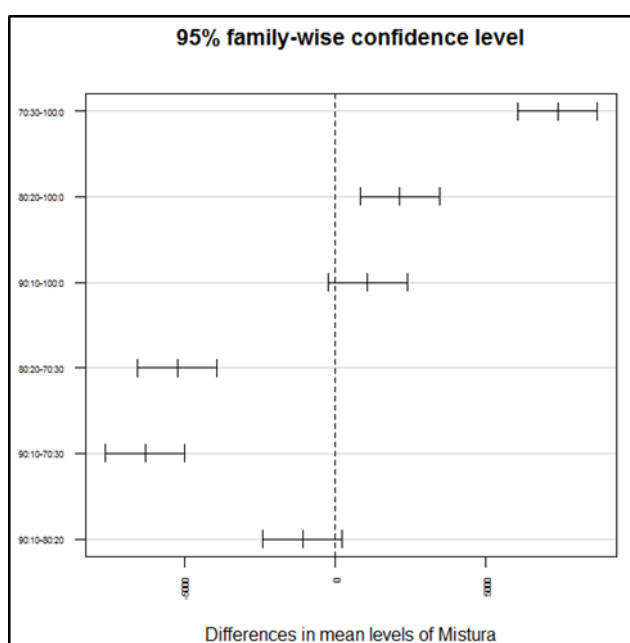
Analisando a Figura 6.8, observa-se que para 90:10-100:0 e 90:10-80:20 os intervalos de confiança a 95%,  $[-322.2989, 3869.6322]$  e  $[-3797.6322, 394.2989]$ , incluem o valor zero. Nestes casos, as diferenças de médias são consideradas não significativas, ao nível de confiança global considerado. Igual conclusão pode ser tirada com base na Figura 6.9. Estas conclusões sugerem que, relativamente ao valor médio de GPR, não existem diferenças significativas entre o nível 90:10 e o nível de referência (100:0) (dúvida levantada anteriormente).

O valor de prova ( $p_{adj}$ ) indicado na última coluna das Figuras 6.8 e 6.9 mostra o valor de  $\alpha$  para o qual cada diferença de médias seria, pela primeira vez, considerada não significativa (Cadima, 2015).

Os gráficos aplicados aos resultados da função *TukeyHSD*, que permitem visualizar as comparações das médias de nível, encontram-se nas Figuras 6.10 e 6.11. Através das mesmas, é possível atestar as conclusões referidas acima.



**Figura 6.10. Comparação das médias de nível para a variável GPR expressa em volume de biogás**

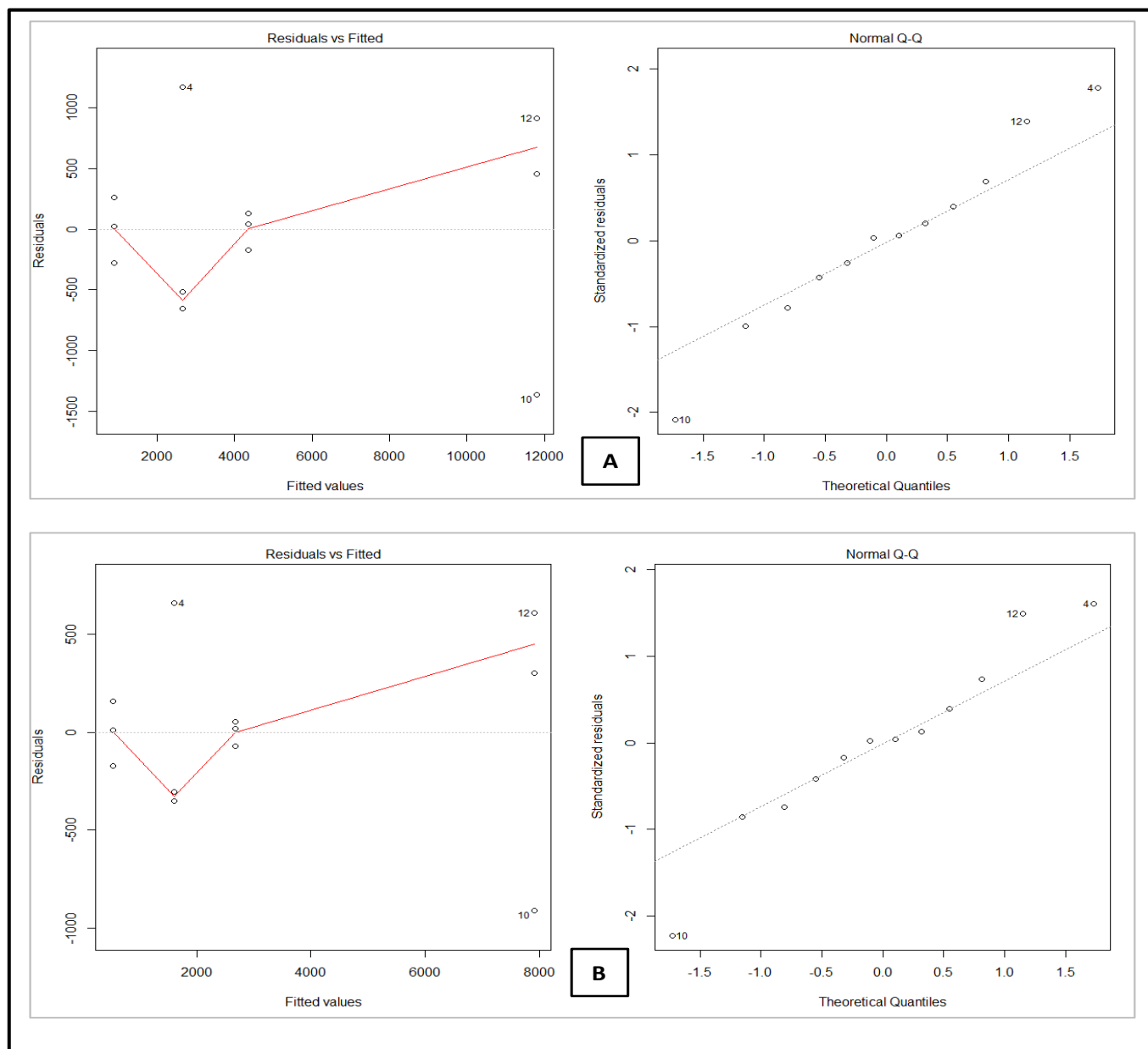


**Figura 6.11. Comparação das médias de nível para a variável GPR expressa em volume de metano**

A validade dos pressupostos do modelo ANOVA (normalidade, homogeneidade de variâncias e independência dos erros aleatórios) pode ser analisada através de representações gráficas de resíduos.

Na Figura 6.12 encontram-se os gráficos dos resíduos usuais vs. valores ajustados e o *qq-plot*, de quantis empíricos vs. quantis teóricos de uma Normal reduzida. A representação A corresponde

ao GPR expresso em volume de biogás e a representação B corresponde ao GPR expresso em volume de metano.



**Figura 6.12. Gráfico dos resíduos usuais vs valores ajustados (à esquerda) e qq-plot de quantis empíricos vs quantis teóricos de uma Normal reduzida (à direita) para o parâmetro GPR, expresso em volume de biogás (A) e expresso em volume de metano (B)**

A análise dos gráficos do lado esquerdo de ambas as representações da Figura 6.12, resíduos usuais vs valores ajustados da variável resposta Y, sugere a existência de desvios relativamente à hipótese de homogeneidade de variâncias. Estes gráficos sugerem a possível existência de observações atípicas (*outliers*) que poderão estar a afetar o ajustamento (Cadima, 2015). Identificam-se as observações 4, 10 e 12 como possíveis *outliers*. A análise da Figura 6.3 vem, de forma empírica, reforçar esta hipótese. Por outro lado, tal como já foi referido anteriormente, a análise da

Tabela 6.1 mostra, para cada um dos substratos, uma grande variabilidade no valor dos parâmetros registados ao longo do tempo, o que também suporta, empiricamente, o pressuposto.

Num trabalho futuro, de forma a tentar reduzir os desvios relativamente à hipótese da homogeneidade de variâncias pode-se aumentar o número de observações em cada nível do fator e/ou introduzir um novo fator que explique parte da variabilidade residual.

O gráfico direito de ambas as representações A e B da Figura 6.12 é indicativo de concordância com a hipótese da Normalidade dos erros aleatórios, dado que as observações se encontram dispostas linearmente, aproximadamente por cima de uma reta. É de notar que as observações 4, 10 e 12 são, novamente, as responsáveis pelo maior afastamento em relação à linearidade aproximada que seria de esperar (Cadima, 2015).

No entanto, as violações aos pressupostos do modelo ANOVA não têm sempre a mesma gravidade, já que (Cadima, 2015):

- os resultados da ANOVA, do teste F e das comparações múltiplas de *Tukey*, são relativamente robustos a desvios à hipótese da normalidade;
- a violação do pressuposto de homogeneidade de variâncias é, em geral, menos grave quando se consideram delineamentos equilibrados, como foi o caso deste estudo.

Efetuaram-se os mesmos procedimentos para o parâmetro SGP. Pretende-se analisar a existência de diferenças significativas ao nível deste parâmetro de rendimento, expresso em volume de biogás (1) e expresso em volume de metano (2), entre o ensaio de referência e os ensaios de codigestão anaeróbia. Os resultados obtidos encontram-se nas Figura 6.13 e 6.14.

```
summary(lm(SGP_Vbiog~Mistura,data=sgp))
Call:
lm(formula = SGP_Vbiog ~ Mistura, data = sgp)

Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-76.000 -33.000  -1.667   32.000   72.000

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)    155.33     30.95   5.020 0.001027 **
Mistura70:30    325.00     43.76   7.426 7.43e-05 ***
Mistura80:20    240.67     43.76   5.499 0.000574 ***
Mistura90:10    111.67     43.76   2.552 0.034091 *
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 53.6 on 8 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.8889,    Adjusted R-squared:  0.8473
F-statistic: 21.34 on 3 and 8 DF,  p-value: 0.0003574
```

**Figura 6.13. Resultado do comando lm para a variável resposta SGP expressa em volume de biogás**

```
summary(lm(SGP_CH4~Mistura,data=sgp))

Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-42.000 -22.333  -3.667   21.917   44.000

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)     94.33     19.09   4.943 0.001131 **
Mistura70:30    227.33     26.99   8.423 3.01e-05 ***
Mistura80:20    150.00     26.99   5.557 0.000536 ***
Mistura90:10     68.67     26.99   2.544 0.034491 *
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 33.06 on 8 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.9092,    Adjusted R-squared:  0.8751
F-statistic: 26.69 on 3 and 8 DF,  p-value: 0.0001613
```

**Figura 6.14. Resultado do comando lm para a variável resposta SGP expressa em volume de metano**



A partir das Figuras 6.13 e 6.14 verifica-se que o valor da estatística do teste  $F$ -statistic = 21.34 (1) e  $F$ -statistic = 26.69 (2) é superior a  $f_{0.05(3,8)} \approx 4.07$ , o que permite concluir, ao nível de significância  $\alpha = 0.05$ , que existem efeitos do fator Mistura. Igual conclusão poderia ser obtida a partir dos valores de prova ( $p$ -value = 0.0003574 (1) e  $p$ -value = 0.0001613 (2)), que são inferiores aos níveis usuais de significância.

Os valores da coluna  $Pr(>|t|)$  e linhas *Mistura70:30* e *Mistura80:20* sugerem que estas misturas diferem significativamente do cenário de referência (linha *Intercept*), já que o valor de prova associado é muito baixo e inferior a todos os níveis de significância usuais. Esta conclusão é válida para a linha *Mistura90:10* nos casos de  $\alpha = 0.1$  e  $\alpha = 0.05$ . Tem-se novamente que, para o nível de significância  $\alpha = 0.01$ , a mistura 90:10 não difere significativamente do cenário de referência ( $p$ -value = 0.034091 >  $\alpha$  (1) e  $p$ -value = 0.034491 >  $\alpha$  (2)).

De modo a verificar quais os níveis do fator (*Mistura*) cujas médias diferem entre si, construíram-se intervalos de confiança de *Tukey*, para o parâmetro SGP expresso em volume de biogás e de metano, conforme ilustram as Figuras 6.15 e 6.16, respetivamente.

```
TukeyHSD(aov(SGP_Vbiog~Mistura,data=sgp))
Tukey multiple comparisons of means
95% family-wise confidence level

Fit: aov(formula = SGP_Vbiog ~ Mistura, data = sgp)

$Mistura
      diff      lwr      upr    p adj
70:30-100:0 325.00000 184.8526 465.14737 0.0003407
80:20-100:0 240.66667 100.5193 380.81404 0.0025561
90:10-100:0 111.66667 -28.4807 251.81404 0.1250909
80:20-70:30 -84.33333 -224.4807 55.81404 0.2899436
90:10-70:30 -213.33333 -353.4807 -73.18596 0.0053934
90:10-80:20 -129.00000 -269.1474 11.14737 0.0716218
```

Figura 6.15. Intervalos de confiança de *Tukey* para a variável SGP expressa em volume de biogás

```
TukeyHSD(aov(SGP_CH4~Mistura,data=sgp))
Tukey multiple comparisons of means
95% family-wise confidence level

Fit: aov(formula = SGP_CH4 ~ Mistura, data = sgp)

$Mistura
      diff      lwr      upr    p adj
70:30-100:0 227.33333 140.89949 313.767181 0.0001391
80:20-100:0 150.00000 63.56615 236.433848 0.0023901
90:10-100:0 68.66667 -17.76718 155.100514 0.1264058
80:20-70:30 -77.33333 -163.76718 9.100514 0.0804714
90:10-70:30 -158.66667 -245.10051 -72.232819 0.0016628
90:10-80:20 -81.33333 -167.76718 5.100514 0.0652688
```

Figura 6.16. Intervalos de confiança de *Tukey* para a variável SGP expressa em volume de metano

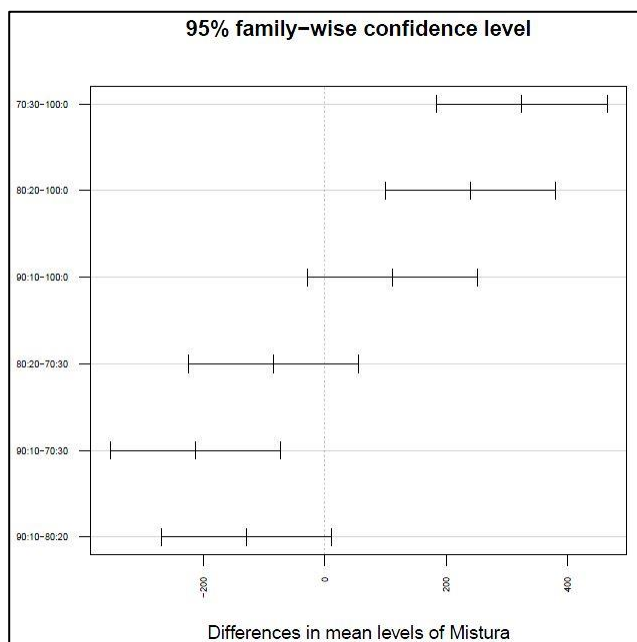
Como se observa na Figura 6.15, os intervalos de confiança a 95% para as misturas 70:30-100:0, 80:20-100:0 e 90:10-70:30 não incluem o valor zero. Para cada um destes pares de misturas, pode-se admitir, a 95% de confiança, que as correspondentes médias são diferentes e o fator (mistura) afeta a variável resposta Y (SGP).

O valor de prova ( $p$  adj) obtido mostra que a diferença de médias amostrais, para os níveis usuais de  $\alpha$ , nos casos 90:10-100:0 ( $p$  adj = 0.1250) e 80:20-70:30 ( $p$  adj = 0.2899) é considerada não significativa. No caso de 90:10-80:20 ( $p$  adj = 0.0716) a diferença já é considerada não significativa para valores de  $\alpha$  inferiores a 0.0716, em particular para  $\alpha = 0.05$  e  $\alpha = 0.01$ .

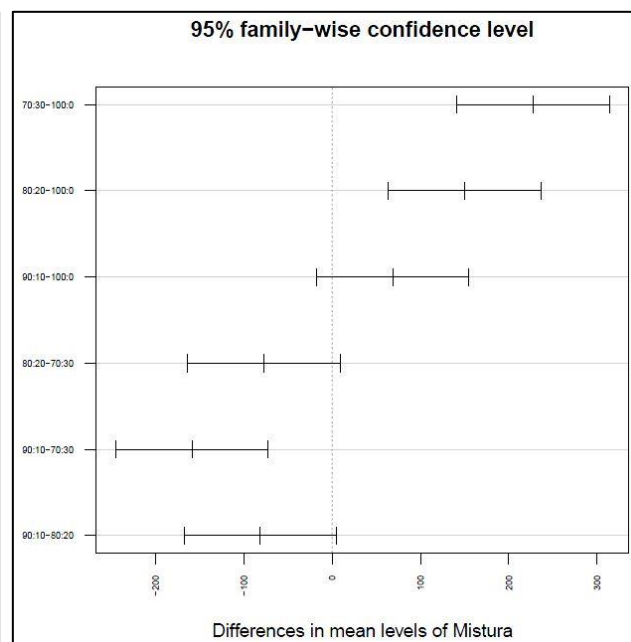
De acordo com a Figura 6.16, todas as médias de misturas são diferentes para os níveis 70:30-100:0, 80:20-100:0 e 90:10-70:30, já que os respetivos intervalos a 95% de confiança não incluem o valor zero. Para os restantes, a diferença já não é considerada significativa.



Os gráficos que permitem visualizar esta comparação de médias encontram-se nas Figuras 6.17 e 6.18.

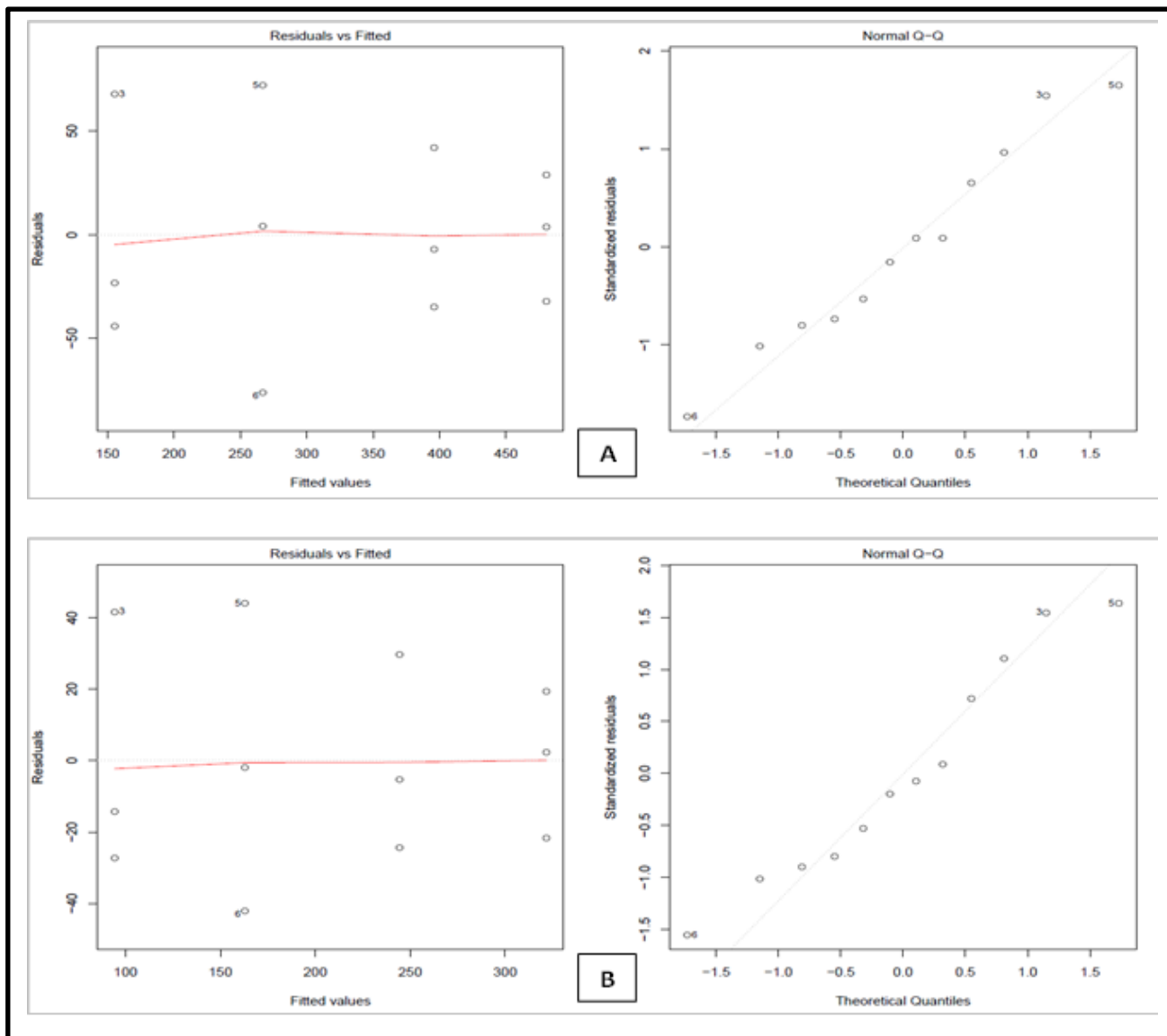


**Figura 6.17. Comparação das médias de nível para a variável SGP expressa em volume de biogás**



**Figura 6.18. Comparação das médias de nível para a variável GPR expressa em volume de metano**

Para validar os pressupostos do modelo ANOVA, apresentam-se na Figura 6.19 os gráficos dos resíduos usuais vs. valores ajustados e o *qq-plot* de quantis empíricos vs. quantis teóricos de uma Normal reduzida para o SGP expresso em volume de biogás (A) e expresso em volume de metano (B).



**Figura 6.19.** Gráfico dos resíduos usuais vs valores ajustados (à esquerda) e qq-plot de quantis empíricos vs quantis teóricos de uma Normal reduzida (à direita) para o parâmetro SGP, expresso em volume de biogás (A) e expresso em volume de metano (B)

No gráfico esquerdo da Figura 6.19 é visível um padrão indicativo de problemas, que se prende com a forma ligeiramente em funil dos resíduos. Tal facto sugere que pode existir um ligeiro afastamento da hipótese da homogeneidade das variâncias (Cadima, 2015). Existem duas misturas (80:20 e 70:30) cujas observações parecem ter menor variabilidade de resíduos do que as restantes misturas, que pode ser consequência da variabilidade dos substratos utilizados, conforme discutido na análise da Tabela 6.1.

O gráfico direito das representações A e B é indicativo de concordância com a hipótese da Normalidade dos erros aleatórios, dado que as observações se encontram dispostas linearmente, aproximadamente por cima de uma reta (Cadima, 2015).

## Capítulo 7 – Conclusão e perspectivas para trabalho futuro

Com a presente dissertação estudou-se o efeito da adição de um co-substrato (licor de borra - LB) ao CSTR, que funcionava apenas com um monosubstrato (chorume de porco – CP), em regime mesofílico.

Analisando os resultados obtidos conclui-se que o efeito dessa adição contribuiu para o aumento da eficiência do processo à medida que se aumenta a percentagem de LB, resultando numa maior produção específica de biogás e de metano. Comparando com o cenário de referência, foi no ensaio 3 (70:30, CP:LB) que se obteve a maior produção específica de biogás e de metano (3,1 vezes e 3,4 vezes superior ao ensaio 0, respectivamente) e a maior percentagem de remoção quer ao nível do CQO total (60%) quer ao nível dos SVT (61%).

Através dos resultados promissores obtidos nesta dissertação, pode constatar-se que o processo de codigestão de chorume de porco com borras de café é tecnicamente viável e vantagoso para a contribuição de uma gestão sustentável destes dois resíduos, cuja produção é tendencialmente crescente.

Perspectivando futuros trabalhos nesta área, sugerem-se as seguintes propostas:

- Replicação das diferentes misturas de alimentação à escala real;
- Estudo da influência da sazonalidade nos resíduos provenientes quer da exploração suinícola quer da Fábrica de Avanca;
- Realização de testes laboratoriais para detetar a possível presença de compostos inibitórios nas borras de cereais e café, que podem causar a inibição ou diminuição da produção de biogás e metano;
- Avaliação do potencial energético do digerido bem como recuperação de nutrientes e energia;
- Desenvolvimento de um modelo de otimização, para prever a proporção ótima (isto é, a proporção equilibrada) de cada substrato a ser utilizado na mistura de alimentação, de modo a evitar instabilidades no processo de bioconversão anaeróbia (García-Gen et al., 2014).

## Referências Bibliográficas

Álvarez, J.; Otero, L.; Lema, J. (2010). A methodology for optimising feed composition for anaerobic co-digestion of agro-industrial wastes. *Bioresource Technology* 101, 1153-1158. DOI: **10.1016/j.biortech.2009.09.061**

APA – Agência Portuguesa do Ambiente (2014). DECISÕES. *Jornal Oficial da União Europeia*, L 370/44 de 30 de Dezembro de 2014. Disponível em: [http://www.apambiente.pt/\\_zdata/Políticas/Resíduos/Classificacao/Decisao2014955UE.pdf](http://www.apambiente.pt/_zdata/Políticas/Resíduos/Classificacao/Decisao2014955UE.pdf). Acedido a: 8 de Agosto de 2016

APHA - American Public Health Association. Standard methods for the examination of water and wastewater (2012) 22<sup>nd</sup> Edition. *American Public Health Association*, Washington DC.

Appels, L.; Lauwers, J.; Degreve, J.; Helsen, L.; Lievens, B.; Willems, K.; Impe, J.; Dewil, R. (2011). Anaerobic digestion in global bio-energy production: Potential and research challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, 4295-4301. DOI: **10.1016/j.rser.2011.07.121**

BATFARM Project (2011). Project INTERREG (2009-1/071) - Evaluation of best available techniques to decrease air and water pollution in animal farms

Battista, F.; Fino, D.; Mancini, G. (2016). Optimization of biogas production from coffee production waste. *Bioresource Technology* 200, 884-890. DOI: **10.1016/j.biortech.2015.11.020**

Cadima, J. (2015). Acetatos das aulas teóricas de Estatística e Delineamento. Disponível em: <https://fenix.isa.ulisboa.pt/qubEdu/disciplinas/estdel-5/2015-2016/1-semester/lateral/materiais-de-apoio/aulas-teoricas>. Acedido a: 10 de Outubro de 2016

Caetano, N.; Silva, V.; Mata, T. (2012). Valorization of Coffee Grounds for Biodiesel Production. *Chemical Engineering Transactions* 26, 267-272. DOI: **10.3303/CET1226045**

Campos-Vega, R.; Loarca-Piña, G.; Vergara-Castañeda, H.; Oomah, B. (2015). Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects. *Trends in Food Science & Technology* 45, 24-36. DOI: **10.1016/j.tifs.2015.04.012**

Carlsson, M.; Lagerkvist, A.; Morgan-Sagastume, F. (2012). The effects of substrate pre-treatment on anaerobic digestion systems: A review. *Waste Management* 32, 1634-1650. DOI: **10.1016/j.wasman.2012.04.016**

Chen, Y.; Cheng, J.; Creamer, K. (2008). Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology* 99, 4044-4064. DOI: **10.1016/j.biortech.2007.01.057**

Dechrugsa, S.; Kantachote, D.; Chaiprapat, S. (2013). Effects of inoculum to substrate ratio, substrate mix ratio and inoculum source on batch co-digestion of grass and pig manure. *Bioresource Technology* 146, 101-108. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.07.051

Ebner, J.; Labatut, R.; Lodge, J.; Williamson, A.; Trabold, T. (2016). Anaerobic co-digestion of commercial food waste and dairy manure: Characterizing biochemical parameters and synergistic effects. *Waste Management*. DOI: 10.1016/j.wasman.2016.03.046

El-Mashad, H.; Zhang, R. (2010). Biogas production from co-digestion of dairy manure and food waste. *Bioresource Technology* 101, 4021-4028. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.01.027

EurObserv'ER (2014). Biogas barometer. Disponível em: <http://www.eurobserv-er.org/biogas-barometer-2014/>. Acedido a: 3 de Agosto de 2016

Ferreira, L.; Souza, T.; Fdz-Polanco, F.; Pérez-Elvira, S. (2014) Thermal steam explosion pretreatment to enhance biodegradability of the solid fraction of pig manure. *Bioresource Technology* 152, 393-398. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.11.050

Ferrer, P.; Cambra-López, M.; Cerisuelo, A.; Peñaranda, D.; Moset, V. (2014). The use of agricultural substrates to improve methane yield in anaerobic co-digestion of pig slurry: Effect of substrate type and inclusion level. *Waste Management* 34, 196-203. DOI:10.1016/j.wasman.2013.10.010

García-Gen, S.; Rodríguez, J.; Lema, J. (2014). Optimisation of substrate blends in anaerobic co-digestion using adaptive linear programming. *Bioresource Technology* 173, 159-167. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.09.089

Gómez-de la Cruz, F.; Cruz-Peragón, F.; Casanova-Peláez, P.; Palomar-Carnicero, J. (2015). A vital stage in the large-scale production of biofuels from spent coffee grounds: The drying kinetics. *Fuel Processing Technology* 130, 188-196. DOI:10.1016/j.fuproc.2014.10.012

González-Fernández, C.; León-Cofreces, C.; García-Encina, P. (2008). Different pretreatments for increasing the anaerobic biodegradability in swine manure. *Bioresource Technology* 99, 8710-8714. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.04.020

González-Fernández, C.; Molinuevo-Salces, B.; García-González, M. (2011). Evaluation of anaerobic codigestion of microalgal biomass and swine manure via response surface methodology. *Applied Energy* 88, 3448-3453. DOI: 10.1016/j.apenergy.2010.12.035

Google maps (2016). Disponível em: <https://www.google.pt/maps/place/38%C2%B058'35.4%22N+8%C2%B040'52.6%22W/@38.9764981,>

[-8.6823723,317m/data=!3m2!1e3!4b1!4m5!3m4!1s0x0:0x0!8m2!3d38.976496!4d-8.681278](#). Acedido a: 10 de Outubro de 2016

Goux, X.; Calusinska, M.; Fossépré, M.; Benizri, E.; Delfosse, P. (2016). Start-up phase of an anaerobic full-scale farm reactor – Appearance of mesophilic anaerobic conditions and establishment of the methanogenic microbial community. *Bioresource Technology* 212, 217-226. **DOI: 10.1016/j.biortech.2016.04.040**

Green Savers (2012). Biólogo português lança marca de cogumelos que crescem da noite para o dia (10/12/2012). Disponível em: <http://greensavers.sapo.pt/2012/12/10/biologo-portugues-lanca-marca-de-cogumelos-que-crescem-da-noite-para-o-dia/> . Acedido a: 9 de Agosto de 2016

Green Savers (2014). Japão: borras de café transformadas em alimento para vacas (20/05/2014). Disponível em: <http://greensavers.sapo.pt/2014/05/20/japao-borras-de-cafe-transformadas-em-alimento-para-vacas/>. Acedido a: 9 de Agosto de 2016

Green Savers (a) (2015). Novos sapatos da M&S feitos a partir de cascas de arroz, garrafas de plástico e borras de café (05/02/2015). Disponível em: <http://greensavers.sapo.pt/2015/02/05/novos-sapatos-da-ms-feitos-a-partir-de-casas-de-arroz-garrafas-de-plastico-e-borras-de-cafe/>. Acedido a: 9 de Agosto de 2016

Green Savers (b) (2015). Borras de café vão electrificar 15.000 habitações de Londres (14/09/2015). Disponível em: <http://greensavers.sapo.pt/2015/09/14/borras-de-cafe-vao-electrificar-15-000-habitacoes-de-londres/>. Acedido a: 9 de Agosto de 2016

Hamawand, I. (2015). Anaerobic digestion process and bio-energy in meat industry: A review and a potential. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 44, 37-51. **DOI: 10.1016/j.rser.2014.12.009**

Hernández, M.; Susa, M.; Andres, Y. (2014). Use of coffee mucilage as a new substrate for hydrogen production in anaerobic co-digestion with swine manure. *Bioresource Technology* 168, 112-118. **DOI: 10.1016/j.biortech.2014.02.101**

ICO - International Coffee Organization (a) (2016). Total production by all exporting countries. Disponível em: <http://www.ico.org/prices/po-production.pdf>. Acedido a: 28 de Julho de 2016

ICO - International Coffee Organization (b) (2016). World coffee consumption. Disponível em: <http://www.ico.org/prices/new-consumption-table.pdf> .Acedido a: 29 de Julho de 2016

IFAP, I.P. – Instituto de Financiamento da Agricultura e Pescas (2016). Declarações de Existências de Suínos – Anos 2011 a 2016. Disponível em: [http://www.ifap.min-agricultura.pt/portal/page/portal/ifap\\_publico/GC\\_estatisticas/GC\\_animais#.V6ONQCITFdq](http://www.ifap.min-agricultura.pt/portal/page/portal/ifap_publico/GC_estatisticas/GC_animais#.V6ONQCITFdq). Acedido a: 5 de Agosto de 2016

INE, I.P. - Instituto Nacional de Estatística (2010). Balança Alimentar Portuguesa 2003-2008. Disponível em: [https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine\\_destaques&DESTAQUESdest\\_boui=83386467&DESTAQUESmodo=2](https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_destaques&DESTAQUESdest_boui=83386467&DESTAQUESmodo=2). Acedido a: 9 de Julho de 2015.

INE, I.P. - Instituto Nacional de Estatística (a) (2014). Balança Alimentar Portuguesa 2008-2012. Disponível em: <http://alimentacaosaudavelesustentavel.abae.pt/wp-content/uploads/2015/12/balanca-alimentar-portuguesa-20082013.pdf>. Acedido a: 9 de Julho de 2015.

INE, I.P. - Instituto Nacional de Estatística (b) (2014). Estatísticas do Ambiente 2013. Disponível em: [https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine\\_publicacoes&PUBLICACOESpub\\_boui=210756708&PUBLICACOESmodo=2](https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_publicacoes&PUBLICACOESpub_boui=210756708&PUBLICACOESmodo=2). Acedido a: 30 de Julho de 2016.

INE, I.P. - Instituto Nacional de Estatística (2015). Estatísticas do Ambiente 2014. Disponível em: [https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine\\_publicacoes&PUBLICACOESpub\\_boui=139543&PUBLICACOESmodo=2](https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_publicacoes&PUBLICACOESpub_boui=139543&PUBLICACOESmodo=2). Acedido a: 30 de Julho de 2016.

INE, I.P. - Instituto Nacional de Estatística (a) (2016). Estatísticas dos Resíduos 2014. Disponível em: [https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine\\_publicacoes&PUBLICACOESpub\\_boui=255970741&PUBLICACOESStema=55523&PUBLICACOESmodo=2](https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_publicacoes&PUBLICACOESpub_boui=255970741&PUBLICACOESStema=55523&PUBLICACOESmodo=2). Acedido a: 7 de Agosto de 2016.

INE, I.P. - Instituto Nacional de Estatística (b) (2016). Estatísticas Agrícolas 2015. Disponível em: [https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine\\_publicacoes&PUBLICACOESpub\\_boui=271434407&PUBLICACOESmodo=2](https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_publicacoes&PUBLICACOESpub_boui=271434407&PUBLICACOESmodo=2). Acedido a : 5 de Outubro de 2016

Jurado, E.; Antonopoulou, G.; Lyberatos, G.; Gavala, H.; Skiadas, I. (2016). Continuous anaerobic digestion of swine manure: ADM1-based modelling and effect of addition of swine manure fibers pretreated with aqueous ammonia stripping. *Applied Energy* 172, 190-198. **DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.03.072**

Kondamudi, N.; Mohapatra, S.; Misra, M. (2008). Spent Coffee Grounds as a Versatile Source of Green Energy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56, 11757-11760. **DOI: 10.1021/jf802487s**

Kythreotou, N.; Florides, G.; Tassou, S. (2014). A review of simple to scientific models for anaerobic digestion. *Renewable Energy* 71, 701-714. **DOI: 10.1016/j.renene.2014.05.055**

Li, H.; Tan, F.; Ke, L.; Xia, D.; Wang, Y.; He, N.; Zheng, Y.; Li, Q. (2016). Mass balances and distributions of C, N and P in the anaerobic digestion of different substrates and relationships between products and substrates. *Chemical Engineering Journal* 287, 329-336. **DOI: 10.1016/j.cej.2015.11.003**

Lijó, L.; González-García, S.; Bacenetti, J.; Fiala, M.; Feijoo, G.; Lema, J.; Moreira, M (2014). Life Cycle Assessment of electricity production in Italy from anaerobic co-digestion of pig slurry and energy crops. *Renewable Energy* 68, 625-635. DOI: **10.1016/j.renene.2014.03.005**

Mao, C.; Feng, Y.; Wang, X.; Ren, G. (2015). Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 45, 540-555. DOI: **10.1016/j.rser.2015.02.032**

Mata-Alvarez, J.; Dosta, J.; Romero-Güiza, M.; Fonoll, X.; Peces, M.; Astals, S. (2014). A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 36, 412-427. DOI: **10.1016/j.rser.2014.04.039**

Murthy, P.; Naidu, M. (2012). Sustainable management of coffee industry by-products and value addition – A review. *Resources, Conservation and Recycling* 66, 45-58. DOI: **10.1016/j.resconrec.2012.06.005**

Mussatto, S.; Carneiro, L.; Silva, J.; Roberto, I.; Teixeira, J. (a) (2011). A study on chemical constituents and sugars extraction from spent coffee grounds. *Carbohydrate Polymers* 83, 368-374. DOI: **10.1016/j.carbpol.2010.07.063**

Mussatto, S.; Ballesteros, L.; Martins, S.; Teixeira, J. (b) (2011). Extraction of antioxidant phenolic compounds from spent coffee grounds. *Separation and Purification Technology* 83, 173-179. DOI: **10.1016/j.seppur.2011.09.036**

Nestlé (2016). *Creating Shared Value*. Disponível em: <http://www.nestle.com/csv>. Acedido a: 3 de Outubro de 2016

Nestlé Portugal (a) (2014). Nestlé na Sociedade – Criação de Valor Partilhado. Disponível em: <https://empresa.nestle.pt/conhecaanestle/documents/relat%c3%b3rio%20de%20cria%c3%a7%c3%a3o%20de%20valor%20partilhado%20nestl%c3%a9%20portugal%202014.pdf>. Acedido a: 27 de Abril de 2016.

Nestlé Portugal (b) (2014). Nestlé: há 90 anos a produzir em Portugal. Disponível em: <https://empresa.nestle.pt/media/pressreleases/allpressreleases/nestl-h-90-anos-a-produzir-em-portugal>. Acedido a: 29 de Abril de 2016.

Nestlé Portugal (2015). Documentos fornecidos pela empresa

Nestlé Portugal (a) (2016). Nestlé celebra 93 anos com homenagem ao local de nascimento: Lugar de Pensal. Disponível em: <https://empresa.nestle.pt/media/newsandfeatures/nestl-portugal-celebra-93-anos-com-homenagem-ao-local-do-seu-nascimento-o-lugar-de-pensal>). Acedido a: 28 de Abril de 2016



Nestlé Portugal (b) (2016). Criar e partilhar valor. Brochura corporativa. Disponível em: [https://empresa.nestle.pt/conhecaanestle/documents/01\\_08\\_2016\\_brochura\\_corporativa\\_nestle\\_2016\\_net.pdf](https://empresa.nestle.pt/conhecaanestle/documents/01_08_2016_brochura_corporativa_nestle_2016_net.pdf). Acedido a: 3 de Outubro de 2016

Nestlé Portugal (c) (2016). Annual Review 2015. Disponível em: [http://www.nestle.com/asset-library/Documents/Library/Documents/Annual\\_Reports/2015-Annual-Review-EN.pdf](http://www.nestle.com/asset-library/Documents/Library/Documents/Annual_Reports/2015-Annual-Review-EN.pdf). Acedido a: 6 de Outubro de 2010

Ortega-Martinez, E.; Zaldivar, C.; Phillippi, J.; Carrere, H.; Donoso-Bravo, A. (2016). Improvement of anaerobic digestion of swine slurry by steam explosion and chemical pretreatment application. Assessment based on kinetic analysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4, 2033-2039. **DOI: 10.1016/j.jece.2016.03.035**

Pham, C.; Triolo, J.; Cu, T.; Pedersen, L.; Sommer, S. (2013). Validation and Recommendation of Methods to Measure Biogas Production Potential of Animal Manure. *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences* 26, 864-873. **DOI: 10.5713/ajas.2012.12623**

Pinto, N.; Carvalho, A.; Pacheco, J.; Duarte, E. (2016). Study of different ratios of primary and waste activated sludges to enhance the methane yield. *Water and Environmental Journal* (In press). **DOI: 10.1111/wej.12188**

PNGR - Plano Nacional de Gestão de Resíduos 2014-2020 (2014). Disponível em: [http://www.apambiente.pt/\\_zdata/Políticas/Resíduos/Planeamento/PNGR\\_rev\\_20141107\\_clean.pdf](http://www.apambiente.pt/_zdata/Políticas/Resíduos/Planeamento/PNGR_rev_20141107_clean.pdf). Acedido a: 7 de Agosto de 2016

Provenzano, M.; Malerba, A.; Pezzolla, D.; Gigliotti, G. (2014). Chemical and spectroscopic characterization of organic matter during the anaerobic digestion and successive composting of pig slurry. *Waste Management* 34, 653-660. **DOI: 10.1016/j.wasman.2013.12.001**

Pujol, D.; Liu, C.; Gominho, J.; Olivella M.; Fiol, N.; Villaescusa, I.; Pereira, H. (2013). The chemical composition of exhausted coffee waste. *Industrial Crops and Products* 50, 423-429. **DOI: 10.1016/j.indcrop.2013.07.056**

Qiao, W.; Takayanagi, K.; Shofie, M.; Niu, Q.; Yu, H.; Li, Y. (2013). Thermophilic anaerobic digestion of coffee grounds with and without waste activated sludge as co-substrate using a submerged AnMBR: System amendments and membrane performance. *Bioresource Technology* 150, 249-258. **DOI: 10.1016/j.biortech.2013.10.002**

Raposo, F.; De la Rubia, M.; Fernández-Cegri, V.; Borja, R. (2011). Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: An overview relating to methane yields and experimental procedures. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, 861-877. **DOI: 10.1016/j.rser.2011.09.008**

Regueiro, I.; Coutinho, J.; Gioelli, F.; Balsari, P.; Dinuccio, E.; Fangueiro, D. (2016). Acidification of raw and co-digested pig slurries with alum before mechanical separation reduces gaseous emission

during storage of solid and liquid fraction. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 227, 42-51. DOI: **10.1016/j.agee.2016.04.016**

Ward, A.; Hobbs, P.; Holliman, P.; Jones, D. (2008). Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresource Technology* 99, 7928-7940. DOI: **10.1016/j.biortech.2008.02.44**

Yang, D.; Deng, L.; Zheng, D.; Wang, L.; Liu, Y. (2016). Separation of swine wastewater into different concentration fractions and its contribution to combined anaerobic-aerobic process. *Journal of Environmental Management* 168, 87-93. DOI: **10.1016/j.envman.2015.11.049**

Zamanzadeh, M.; Hagen, L.; Svensson, K.; Linjordet, R.; Horn, S. (2016). Anaerobic digestion of food waste – Effect of recirculation and temperature on performance and microbiology. *Water Research* 96, 246-254. DOI: **10.1016/j.watres.2016.03.058**

Zhang, T.; Liu, L.; Song, Z.; Ren, G.; Feng, Y.; Han, X. et al. (2013). Biogas Production by Co-Digestion of Goat Manure with Tree Crop Residues. *PLOS ONE* 8 (6). DOI: **10.1371/journal.pone.0066845**

Zhang, C.; Su, H.; Baeyens, J.; Tan T. (2014). Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 38, 383-392. DOI: **10.1016/j.rser.2014.05.038**

Zhang, Q.; Hu, J.; Lee, D (2016). Biogas from anaerobic digestion processes: Research updates. *Renewable Energy*, 1-12. DOI: **10.1016/j.renene.2016.02.029**

Zhou, J.; Zhang, R.; Liu, F.; Yong, X.; Wu, X.; Zheng, T.; Jiang, M.; Jia, H. (2016). Biogas production and microbial community shift through neutral pH control during the anaerobic digestion of pig manure. *Bioresource Technology* (In press). DOI: **10.1016/j.biortech.2016.02.077**

Zuorro, A.; Lavecchia, R. (2012). Spent coffee grounds as a valuable source of phenolic compounds and bioenergy. *Journal of Cleaner Production* 34, 49-56. DOI: **10.1016/j.clepro.2011.12.003**